

TEKNILLINEN KORKEAKOULU

Kemian tekniikan osasto

Juhana Viitala

**LIGNOSULFONAATTIEN VAIKUTUS MÄNTYÖLJYN
EROTTUMISEEN PALSTOITUSPROSESSISSA.**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten.

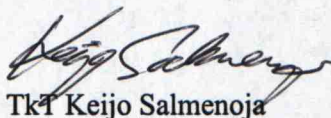
Espoossa 26.10.2005

Valvoja:



Professori Juhani Aittamaa

Ohjaaja:



TkT Keijo Salmenoja

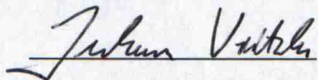
ESIPUHE

Tämä diplomityö on tehty Oy Metsä-Botnia Ab:n toimeksiannosta Joutsenon tehtaalla 05/2005–10/2005 välisenä aikana. Valvojana työssä on toiminut Kemian laitetekniikan professori Juhani Aittamaa, jota haluan kiittää mielenkiinnosta työtäni kohtaan.

Työn ohjaajana toiminutta Metsä-Botnian Kuituteknologian ryhmäpäällikköä, Keijo Salmenoja, haluan kiittää mielenkiintoisesta diplomityöaiheesta ja sujuvasta yhteistyöstä projektin aikana. Kiitoksen hyvistä neuvoista ansaitsevat Jorma Viinikainen, Kari Kovasin ja Elisa Sivula, sekä Joutsenon tehtaan lipeälinjan ja laboratorion porukka.

Erityisen suuri kiitos kuuluu vanhemmilleni, pikkuveljelleni ja ystäväilleni kannustuksesta ja tuesta koko opiskelu-urakkani aikana.

Espoossa 26.10.2005



Juhana Viitala

Tekijä Juhana Viitala	Päiväys 26.10.2005
	Sivumäärä 60 (+4)
Työn nimi Lignosulfonaattien vaikutus mäntyöljyn erottumiseen palstoisuusprosessissa.	
Professuuri Kemian laitetekniikka	Koodi Kem-42
Työn valvoja Professori Juhani Aittamaa	
Työn ohjaaja Tkt Keijo Salmenoja	
<p>Diplomityön tavoitteena oli selvittää, voidaanko lignosulfonaattien avulla parantaa mäntyöljyysaantoa suovan palstoisuusprosessissa. Kirjallisuusosassa käytiin läpi mäntyöljyn kaksivaiheinen palstoisuusprosessi ja mäntyöljyn erottumiseen vaikuttavia tekijöitä. Lisäksi tarkasteltiin aikaisemmin suoritettujen lignosulfonaattikokeiden tuloksia.</p> <p>Työn kokeellinen osa muodostui laboratorio- ja tehdaskokeista. Laboratoriossa tehtyjen koehapotuksien avulla haettiin parhaiten toimiva lignosulfonaatti ja sen optimiannostus viiden kaupallisen aineen joukosta. Lisäksi tutkittiin suopaöljyn hapotuslämpötilan, suopaöljyn sisältämän bikarbonaattiveden ja suopaöljyyn kohdistuvan sekoitustehon vaikutusta mäntyöljyn erottumiseen.</p> <p>Laboratoriohapotuksissa todettiin, että lignosulfonaatit nopeuttavat mäntyöljyn erottumista etenkin ensimmäisten minuuttien aikana. Optimiannostus vaihtelee suuresti lignosulfonaattien välillä ja liian suuri annostus voi jopa estää mäntyöljyn erottumisen täysin. Hapotuslämpötilalla, suopaöljyn sisältämällä bikarbonaattivedellä ja sekoitusteholla todettiin olevan varsin suuri vaikutus mäntyöljyn erotusnopeuteen.</p> <p>Tehdaskokeet jäivät kahden viikon mittaiseksi suovan loppumisesta johtuen. Kokeiden aikana selvitettiin laboratoriokokeissa valitun lignosulfonaatin vaikutusta mäntyöljyysaantoon ja erottimen toimintaan. Lisäksi kokeiltiin emäveden kierrättämistä ligniinipatjaan.</p> <p>Tehdaskokeiden perusteella lignosulfonaatilla ei ollut vaikutusta mäntyöljyysaantoon, eikä erottimen toimintaan. Emäveden kierrättämien ligniinipatjaan huononsi mäntyöljyysaantoa. Ligniiniinfaasin viiveaika erottumisessa lyheni kierrätyksen ollessa päällä, jolloin myös siihen sitoutuneella mäntyöljyllä oli vähemmän aikaa erottua.</p>	

Author Juhana Viitala	Date 26.10.2005
	Pages 60 (+4)
Title of thesis Effect of lignosulphonates on the separation of tall oil in acidulation process.	
Chair Chemical Engineering	Chair Code Kem-42
Supervisor Professor Juhani Aittamaa	
Instructor Keijo Salmenoja, Ph.D.	
<p>The aim of this study was to find out, whether tall oil yield can be improved by using lignosulphonates in the acidulation process. In the literature survey the acidulation process with carbon dioxide pre-acidulation was studied. Special attention was paid to the factors affecting the separation of tall oil. In addition the results of earlier studies concerning the use of lignosulphonates are presented.</p> <p>The experimental part consists of laboratory tests and full-scale mill trials. In the laboratory scale acidulation tests the best lignosulphonate and its optimum dosage were sought out of five commercial additives. In addition the influence of acidulation temperature, bicarbonate water content in pre-acidulated soap and agitation power on the separation of tall oil were studied.</p> <p>The laboratory tests show that all five lignosulphonates speed up the separation of tall oil in the beginning of the sedimentation. The optimum dosages vary between different lignosulphonates and too high dosage prevents the separation of tall oil. Effect of acidulation temperature, bicarbonate water content in pre-acidulated soap and agitation power on tall oil separation were significant.</p> <p>Mill trials were conducted in only two weeks due to the shortage of soap. The effect of lignosulphonate chosen from the laboratory tests on tall oil yield and operation of tall oil plant was studied. Also the effect of circulation of spend acid to the lignin-phase was tested.</p> <p>The use of lignosulphonates did not improve tall oil yield or runnability of the tall oil plant. The recirculation of spend acid to the lignin phase lowered the tall oil yield. The recirculation shortens the delay of lignin phase when there is less time for tall oil to separate.</p>	

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	MÄNTYÖLJYN VALMISTUS	2
2.1	Puun uuteaineet	2
2.2	Suovan erotus	4
2.3	Kaksivaiheinen mäntyöljyn keitto	5
2.3.1	Esihapotus hiilidioksidilla	5
2.3.2	Loppuhapotus	7
2.4	Mäntyöljyn laatuksiteerit jatkojalostuksen kannalta	8
3	SEDIMENTAATIO	10
3.1	Sedimentaation eri vaiheet	10
3.2	Vapaa laskeutuminen	11
3.3	Estynyt laskeutuminen	12
3.4	Flokkaus- ja koaguloointiaineiden käyttö	13
4	MÄNTYÖLJYN EROTUKSEN PARANTAMINEN	15
4.1	Suovan laatuksiteerit	15
4.1.1	Ligniini	15
4.1.2	Kuidut	17
4.1.3	Kalsium	19
4.1.4	Vaahdonestoaineet	19
4.2	Suovan pesu ennen palstoitusta	19
4.3	Apukemikaalien käyttö palstoituksessa	21
4.4	Ligniini faasin uudelleen käsittely	22
5	LIGNOSULFONAATTIEN OMINAISUUDET	23
5.1	Lignosulfonaattien valmistaminen	23
5.2	Lignosulfonaattien vaikutus mäntyöljyn erottumiseen	24
6	AIKAISEMMAT LIGNOSULFONAATTIKOKEET	25
6.1	Wong et al. (1981) suorittamat kokeet	25
6.2	Ahlgrenin (1998) suorittamat kokeet	26
6.3	Sivulan suorittamat esikokeet	28
6.3.1	Laboratoriokokeet	28
6.3.2	Tehdaskokeet	29
7	LABORATORIOKKEET	32
7.1	Laboratoriokokeiden sisältö	32
7.2	Laboratoriokokeissa käytetyt raaka-aineet	32
7.3	Kokeiden suoritus	33
7.3.1	Lignosulfonaatteihin liittyvät kokeet	33
7.3.2	Palstoitusolosuhteisiin liittyvät kokeet	33
7.4	Laboratorihapotuksen suoritus	33
7.4.1	Sekoitus	34
7.4.2	Lämmittäminen	34

7.4.3	Hapon lisäys	34
8	LABORATORIOKokeiden Tulokset	35
8.1	Lignosulfonaattikokeiden suopaöljyn laatu	35
8.1.1	Analyysitulokset.....	35
8.1.2	Suopaöljyn säilyminen	36
8.2	Lignosulfonaattien optimiannostus	37
8.2.1	Annostusmäärien vaikutus mäntyöljysaantoon.....	37
8.2.2	Annostuksen vaikutus emäveden määrään.....	38
8.3	Lignosulfonaatin valinta tehdaskokeisiin.....	39
8.4	Bikarbonaattiveden vaikutus mäntyöljysaantoon.....	40
8.5	Sekoitustehon vaikutus mäntyöljysaantoon	40
8.6	Hapotuslämpötilan vaikutus mäntyöljysaantoon	41
8.7	Yhteenveto laboratorioskokeiden tuloksista.....	42
9	TEHDASKokeet	44
9.1	Koeohjelma	44
9.2	Tulokset.....	45
9.2.1	Raakasuoivan koostumus	45
9.2.2	Hiilidioksidin kulutus.....	46
9.2.3	Suopaöljyn koostumus	47
9.2.4	Mäntyöljysaanto	48
9.2.5	Rikkihapon kulutus	49
9.2.6	Emäveden koostumus.....	50
9.2.7	Laboratoriohapotukset.....	51
9.3	Yhteenveto tehdaskokeista.....	52
10	Yhteenveto.....	54
10.1	Jatkotutkimusehdotukset	55
11	LÄHDELUETTELO.....	56

LIITTEET

Liite 1. Lignosulfonaattiannostuksen vaikutus mäntyöljyn erottumiseen.

Liite 2. Faasien tilavuudet erotusajan funktiona laboratoriohapotuksissa
käytettäessä lignosulfonaattien optimiannostuksia.

TYÖSSÄ KÄYTETYT TERMIT

Bikarbonaattivesi	Hiilidioksidilla suoritettussa esipalstoituksessa muodostunut NaHCO_3 -suolaa sisältävä vesi, joka erotetaan suopaöljystä ennen loppupalstoitusta.
Dispergointi	Liuoksen sisältämän kiintoaineen erottaminen mahdollisimman pieniksi partikkeleiksi apuaineiden avulla. Vastakohta flokkaukselle.
Flokkaus	Suurien partikkelikimppujen muodostaminen pienistä partikkeleista pinta-aktiivisten aineiden avulla.
Koagulointi	Pintavarauksien neutralointi elektrolyyttien avulla.
Miselli	Suurista pinta-aktiivisista molekyyleistä muodostunut kolloidinen partikkeli.
Mustalipeä	Sekoitus keittokemikaaleja ja puusta sulfaattikeiton aikana liuenneita aineita. Otetaan talteen massan pesussa, nostetaan kuiva-ainepitoisuus haihduttamalla ja poltetaan soodakattilassa.
Neutraaliaine	Partikkeli, jolla ei ole pintavarausta. Sen vuoksi eivät saippuoidu kovinkaan helposti.
Palstoitus	Suovan hapottuminen mäntyöljyksi.
Saippuoituminen	Uuteaineiden reagoiminen natriumsaippuaksi, mikä johtaa misellien muodostumiseen ja suovan erottumiseen mustalipeästä.
Soodakattila	Kattila, missä mustalipeä poltetaan epäorgaanisten kemikaalien talteenottamiseksi ja energian tuottamiseksi.
Suopa	Rasva- ja hartsihappojen natriumsaippuaa, mikä on syntynyt uuteaineiden reagoidessa alkalisessa keitossa. Sisältää myös neutraaliaineita sekä n.50 % mustalipeää.
Suopaöljy	Hiilidioksidilla tai bisulfiitilla esipalstoitettu suopa.
Uuteaine	Suuri määrä erilaisia puussa (1-5 p-% raaka-aineesta) olevia yhdisteitä, joista valmistetaan mm. mäntyöljyä ja tärpättiä.

1 JOHDANTO

Viime vuosina sellutehtaan sivutuotteena saatavan mäntyöljyn erotukseen on alettu kiinnittää huomiota. Raumalle rakennetun uuden mäntyöljytislaamon myötä mäntyöljyn kysyntä on kasvanut ja hinta noussut. Lisäksi mäntyöljyn polttaminen sitoo osan soodakattilan kapasiteetista ja saattaa rajoittaa koko tehtaan tuotantoa, mikäli soodakattila on tehtaan pullonkaula.

Kirjallisuudessa huonoa mäntyöljyn erottumista selitetään pääasiassa suovan sisältämän mustalipeän avulla. Mustalipeän mukana mäntyöljykeittämölle päätyy ligniiniä ja kuituja, jotka haittaavat mäntyöljyn erottumista. Mikäli mustalipeää ei saada erotettua suovasta tarpeeksi tehokkaasti ja suovan laatu on heikkoa, voidaan mäntyöljyn erottumista parantaa erilaisilla lisäaineilla.

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, voidaanko lignosulfonaattien avulla parantaa mäntyöljyn erottumista ja kasvattaa mäntyöljyn tuotantoa. Lignosulfonaattien vaikutusten lisäksi työssä selvitettiin tekijöitä, jotka heikentävät mäntyöljyn erottumista suovan laadun ohella.

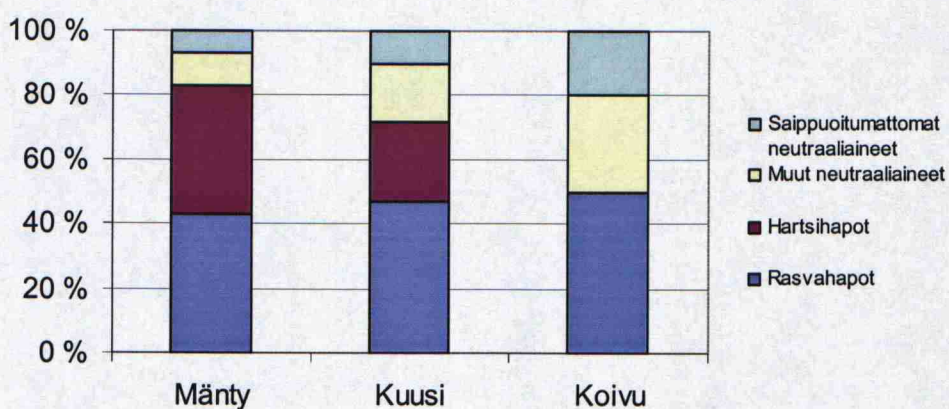
2 MÄNTYÖLJYN VALMISTUS

2.1 Puun uuteaineet

Mäntyöljy on sellutehtaiden rinnakkaistuote ja se on peräisin puun sisältämistä uuteaineista. Uuteaineiden pääasiallinen tarkoitus on suojella puuta mikrobiologista lahoamista vastaan ja pitää tuhohyönteiset loitolla. Lisäksi ne toimivat energialähteenä puun soluille, osallistuvat biosynteesiin ja toimivat puun ruokavarastona. (Vuorinen 2005, s. 43–44)

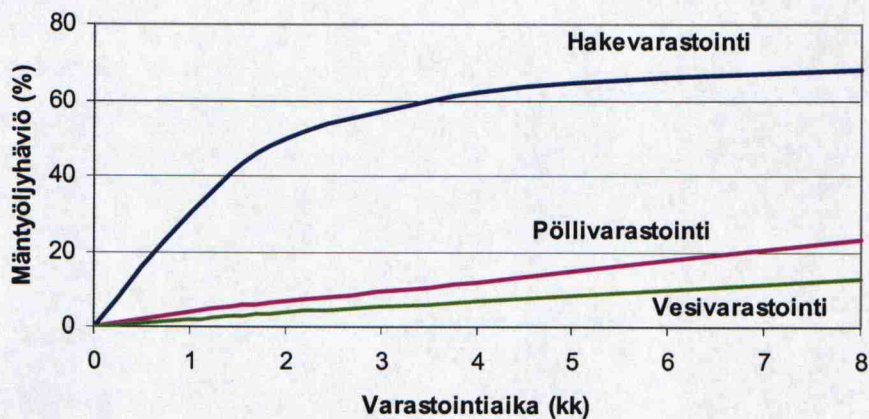
Uuteaineiden määrä vaihtelee vuodenajasta ja kasvupaikasta riippuen. Talven kylmissä olosuhteissa puun uuteaineiden määrä kasvaa ja tästä syystä Pohjois-Suomessa kasvavassa puussa on huomattavasti suuremmat uuteainepitoisuudet, kuin Etelä-Suomen puussa. Uuteaineiden määrä vaihtelee puun eri osien (runko, oksat, juuret, kuori) välillä. (Parviainen 2003)

Uuteaineiden kemiallinen koostumus vaihtelee suuresti eri puulajien välillä. Mäntyöljyn kannalta tärkeimmät komponentit ovat hartsi- ja rasvahapot, sekä neutraaliaineet (alkoholit, sterolit, fenolit ja tyydyttyt hiilivedyt). Suomessa käytettävistä puulaaduista saatavat tyypilliset mäntyöljykoostumukset on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Raaka-aineen vaikutus mäntyöljyn koostumukseen (Räsänen 2003).

Uuteaineita haihtuu puusta varastoinnin aikana, joten mäntyöljysaannon kannalta puu täytyisi käyttää aina niin tuoreena kuin mahdollista. Kahden kuukauden aikana ulkona olevasta havupuuhakkeesta voi haihtua jopa 50 % uuteaineista. Haihtuvat uuteaineet ovat hartsi- ja rasvahappoja, jolloin myös neutraaliaineiden poistaminen keiton aikana vaikeutuu. Tämän vuoksi pitkän hakevarastoinnin seurauksena selluun jää enemmän hankalia uuteaineita ja sen laatu laskee. Varastoinnin vaikutus uuteaineiden määrään on esitetty kuvassa 2. (Parviainen 2004)



Kuva 2. Uuteaineiden häviö puun varastoinnin aikana (Parviainen 2004).

Mäntyöljyn talteenottoon on alettu kiinnittää entistä suurempaa huomiota viime vuosien aikana. Tehokkaalla mäntyöljyn talteenotolla saadaan lisätuloja kasvaneen tuotannon ja myytävän mäntyöljyn kautta. Tehtaissa, joissa soodakattila on tuotantoa rajoittava tekijä, mäntyöljyn poltto voi sitoa sen kapasiteettia jopa 3-5 % (Lappalainen 2003). Lisäksi suopa aiheuttaa haihduttamon tukkeutumista, laskee pesureiden tehokkuutta, lisää valkaisukemikaalien tarvetta ja vie säiliökapasiteettia vaahtoamisen vuoksi.

Uuden mäntyöljykeittämön takaisinmaksuaika on yleensä alle kaksi vuotta. Viime vuosina mäntyöljyn hinta on noussut raakaöljyn hintojen perässä ja raakamäntyöljyn kysyntä on kasvanut Suomessa Raumalle rakennetun mäntyöljytislaamon myötä. Tulevaisuudessa mäntyöljyä tullaan todennäköisesti

käyttämään myös bio-dieselin komponenttina (Räsänen & Vainiomäki 2005). EU:n polttoainedirektiivin tavoitteena on nostaa biopolttoaineiden osuus 5,75:een % bensiinin ja dieselin energiasisällöstä vuoden 2010 loppuun mennessä (Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 2003/30/EY).

2.2 Suovan erotus

Uuteaineet saadaan erotettua hakkeesta selluprosessin keittovaiheessa, missä ne saippuoituvat lipeässä olevan NaOH:n johdosta seuraavien pääreaktioiden mukaisesti suovaksi (Vuorinen 2005, s.49):

- Vapaat rasva- ja hartsihapot muodostavat Na-suopaa.
- Rasvat (pääasiassa triglyseridit) hajoavat Na-suovaksi ja glyseroliksi.
- Steryyli-esterit hajoavat Na-suovaksi ja steroleiksi.

Saippuoitumisen nopeus riippuu eniten keittimessä vallitsevasta alkali-pitoisuudesta ja lämpötilasta. Vapaat rasva- ja hartsihapot saippuoituvat varsin nopeasti, mutta rasvojen ja steryyli-estereiden hajoaminen vie enemmän aikaa. (Vuorinen 2005, s.49)

Saippuoituneet rasva- ja hartsihapot toimivat mustalipeässä pinta-aktiivisina aineina. Niiden pitoisuuden noustessa muodostuu misellejä, jotka sitovat neutraaliaineita sisäänsä (Räsänen 2003). Korkea hartsihappopitoisuus edistää misellien muodostumista ja parantaa suovan erottumista mustalipeästä. Koska lehtipuussa ei ole lainkaan hartsihappoja, misellien muodostuminen estyy ja neutraaliaineet jäävät mustalipeään. Neutraaliaineiden erottamiseksi lehtipuukeittoon lisätään havupuusta saatua mustalipeää (Vuorinen 2005, s.50–51). Neutraaliaineet tekevät miselleistä löysempiä ja häiritsevät suovan erottumista mustalipeästä. Suurien neutraalipitoisuuksien takia monella tehtaalla on suuria ongelmia suovan erotuksessa (Wong et al. 1981).

Keiton aikana suopamisellit siirtyvät puun soluista mustalipeään. Haihduttamalla mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa suopamisellit erottuvat mustalipeästä. Tiheyseron vaikutuksesta suopa erottuu laihalipeä- ja välilipeäsäiliöiden pintaan, mistä se otetaan talteen ylikaatona. Osa uuteaineista

jää kuitenkin aina liunneeksi mustalipeään, joten kaikkea suopaa ei voi saada talteen. Suovan liukoisuus mustalipeään määrää mäntyöljyn teoreettisen saannon ja se on yleensä noin 75–85 % mäntyöljyn massasta. Suovan liukoisuuteen ja erotukseen vaikuttaa mustalipeän lämpötila, kuiva-ainepitoisuus, jäännösalkali, rasva- ja hartsihappojen suhde, neutraaliaineiden määrä ja tärpätin sekä vaahdonestoaineiden määrä. (Parviainen 2003)

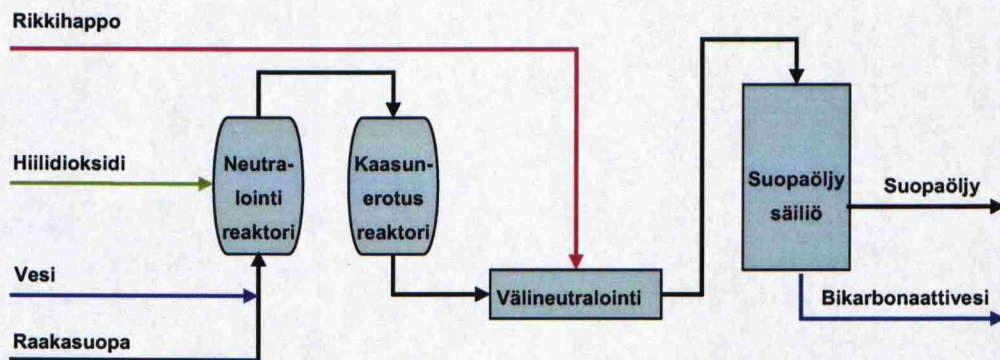
2.3 Kaksivaiheinen mäntyöljyn keitto

Viime vuosikymmeninä sellutehtaiden päästönormit ovat tiukentuneet huomattavasti. Päästöjen vähentämisen seurauksena kemikaalihäviöt ovat pienentyneet ja valkolipeän sulfiditeetti on kasvanut kiertoon kertyvän rikin vuoksi (Räsänen & Vainiomäki 2005). Ylimääräinen rikki on helpointa poistaa lentotuhkasta natriumsulfaattina, mutta sen mukana menetetään myös natriumia.

Noin kolmasosa kemikaalikiertoon tulevasta rikistä on peräisin palstoituksessa käytettävästä rikkihaposta (Räsänen & Vainiomäki 2005). Tämän vuoksi on alettu kehittää vaihtoehtoisia palstoitusmenetelmiä. Monella tehtaalla Skandinaviassa käytettävä menetelmä rikkitaseen parantamiseen on kaksivaiheinen mäntyöljyn keittoprosessi, missä esihapotus suoritetaan hiilidioksidilla ja loppuhapotus rikkihapolla.

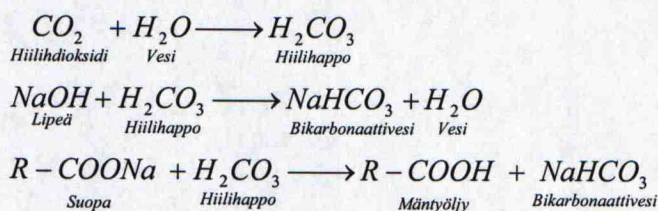
2.3.1 Esihapotus hiilidioksidilla

Ensimmäinen kaksivaiheinen hiilidioksidia esipalstoituksessa käyttävä mäntyöljykeittäjä otettiin käyttöön Metsä-Botnian Kemin tehtailla marraskuussa 1994. Uuden menetelmän ansiosta rikkihapon kulutusta loppuhapotuksessa voidaan vähentää jopa 40–50 %. Vähentyneen rikkihapon kulutuksen johdosta myös tarvittavan korvauslipeän määrä on pienentynyt (Koljonen & Kivilinna 1995). Tällä hetkellä viisi tehdasta Suomessa käyttää kuvan 3 mukaista hiilidioksidilla toimivaa esipalstoitusmenetelmää (Räsänen & Vainiomäki 2005).



Kuva 3. Esihapotus hiilidioksidilla, yksinkertaistettu virtauskaavio.

Billsin (1974) patentoiman menetelmän mukaan suovan esihapotus suoritetaan noin 50:ssä °C ja esihapotukseen käytetään suunnilleen stokiometrinen määrä hiilidioksidia mäntyöljyyn verrattuna. Hiilidioksidista muodostuva hiilihappo ei varsinaisesti hapota suopaa, vaan pääasiassa neutraloi suovan mukana tulleen mustalipeän ja vähentää näin ollen haponkulutusta loppuhapotuksessa (Kovasin & Laxen 2004). Hiilihapon pääreaktiot neutraloinnissa on esitetty kuvassa 4.



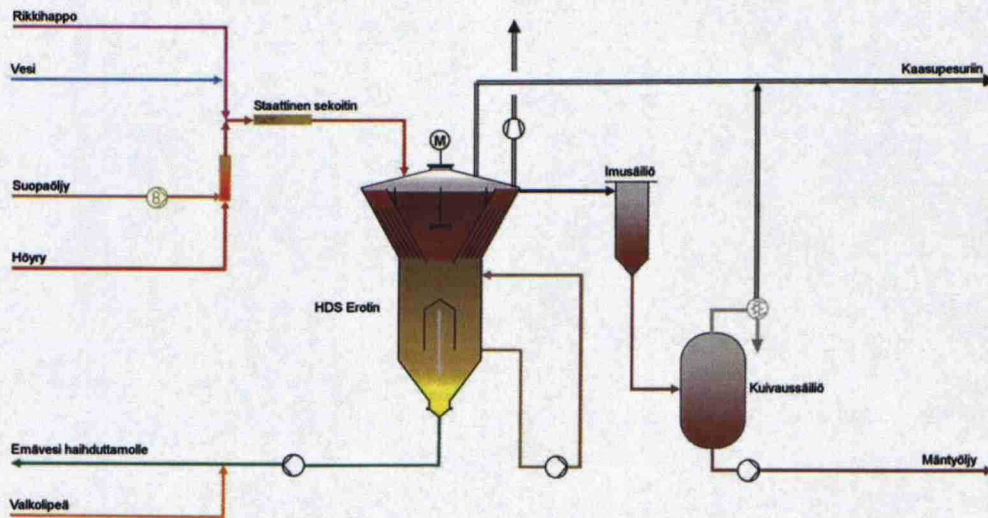
Kuva 4. Hiilidioksidin esipalstoituksessa tapahtuvat reaktiot.

Neutralointireaktorin jälkeen seoksesta poistetaan ylimääräiset kaasut erillisessä kaasunerotusreaktorissa. Ennen bikarbonaattiveden erottamista pH lasketaan pienellä määrällä rikkihappoa erotuksen optimialueelle 7,2–7,6 paineettomassa reaktorissa Varilan ja Rouvisen (1995) patentoiman menetelmän mukaisesti. Välineutraloinnin tapahduttua suopaöljy pumpataan säiliöön, missä bikarbonaattivesi eroaa suopaöljystä säiliön pohjalle, josta se voidaan poistaa. Riittävä erottuminen on tärkeää, sillä erottumatta jäänyt bikarbonaattivesi kasvattaa rikkihapon kulutusta loppuhapotuksessa, aiheuttaa kuplimista

bikarbonaatin reagoidessa hiilidioksidiksi ja paisuttaa prosessin vesivirtoja. Suopaöljy pumpataan edelleen loppuhapotukseen.

2.3.2 Loppuhapotus

JPI Process Contracting Oy:n 80-luvun puolivälissä kehittämän HDS (Hydro Dynamic Separator) mäntyöljykeittämön yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty kuvassa 5. Tähän mennessä kaiken kaikkiaan 16 keitintä on asennettu eri puolille maailmaa, joista viisi Suomeen. (Räsänen & Vainiomäki 2005)



Kuva 5. HDS-keitämön pelkistetty virtauskaavio (Räsänen & Vainiomäki 2005).

Esihapotuksesta tuleva suopaöljy kuumennetaan höyryllä noin 90–100 °C siihen liuenneiden ja sitoutuneiden kaasujen poistamiseksi Seppo Saraston (1999) patentoiman menetelmän mukaisesti. Välikäsitteilyn ansiosta keittoaika lyhenee, haponkulutus pienenee ja keiton jälkeinen faasien erotus nopeutuu.

Kuumennuksen jälkeen suopaöljyn sekaan lisätään rikkihappoa ennen staattista sekoitinta. Hapottuminen alkaa välittömästi ja jatkuu HDS:n yläkartiossa kuvassa 6 esitetyn reaktion mukaisesti. Reaktiossa syntynyt suola liukenee ja poistuu keittimestä emäveden mukana.



Kuva 6. Reaktio loppuhapotuksessa.

Viipymäaika HDS:n yläkartiossa on noin 15–25 min (Parviainen 2004). Sieltä hapottunut reaktioseos virtaa HDS:n erotusosaan, missä se erottuu neljään eri faasiin: kiintoaine (kipsi ja kuidut), emävesi, ligniini ja mäntyöljy. Mäntyöljy saadaan talteen kevyimpänä komponenttina ylijuoksuna ligniinifaasin yläpuolelta, joka jää kellumaan emävesi- ja mäntyöljyfaasin väliin. Puhtaan ligniinin tiheys on korkeampi kuin emäveden, mistä voidaan päätellä, että osa mäntyöljystä on absorboituneena ligniinifaasiin tehden siitä kevyempää (Drew & Propst 1981 s.53).

Hapottumisen aikana vapautuneet myrkylliset rikkihaittoiset kaasut, kuten rikkivety, metyylimerkaptani, dimetyylisulfidi ja dimetyldisulfidi, kerätään talteen HDS:n yläosasta. Pohjasta kierrätetään kirkasta emävetä ligniinifaasin sekaan, jotta se pysyisi tarpeeksi löysänä mäntyöljypisaroiden nousemisen kannalta. Emävesi- ja kipsifaasi pumpataan pois laitteen pohjalta ja ligniiniä poistetaan säännöllisesti HDS:n sisäsynteristä sekvenssiohjelman ohjaamana. (Räsänen 2003)

HDS:n toimintaa voidaan valvoa erilaisten mittausten avulla. Keittimen lämpötila tulisi olla mahdollisimman korkea, mutta kuitenkin alle kiehumispisteen, noin 98–99 °C. Mikäli kiehumispiste ylittyy, alkaa seos kiehua häiriten faasien erottumista. Emäveden pH:n tulisi olla alle 3,5 jolloin voidaan olla varmoja, että kaikki suopa on hapottunut mäntyöljyksi. Erottimesta poistuvien virtojen tiheyksien avulla pystytään seuraamaan eri faasien erotuksen tehokkuutta.

2.4 Mäntyöljyn laatukriteerit jatkojalostuksen kannalta

Mäntyöljyn hartsi- ja rasvahappopitoisuus määrittävät tislauksessa saatavien arvokomponenttien määrän. Mäntyöljyn koostumus riippuu pitkälti käytettävästä raaka-aineesta, eikä siihen voida käyttötoimenpiteillä vaikuttaa. Arvokomponenttien määrää mäntyöljyssä kuvataan happoluvulla. Mäntyöljyn

happoluku on se milligrammamäärä kaliumhydroksidia, mikä kuluu yhden öljygramman vapaiden happojen neutralointiin (SCAN-T11:72). Tislaukseen menevän mäntyöljyn happoluku tulisi olla yli 135 (Lappalainen 2003). Happoluku laskee varastoinnin aikana rasvahappojen ja rasva-alkoholien esteröitymisreaktioiden johdosta. Mäntyöljy tulisi varastoida noin 50 °C lämpötilassa, jolloin happojakeiden hajoaminen olisi vähäistä (Räsänen 2003).

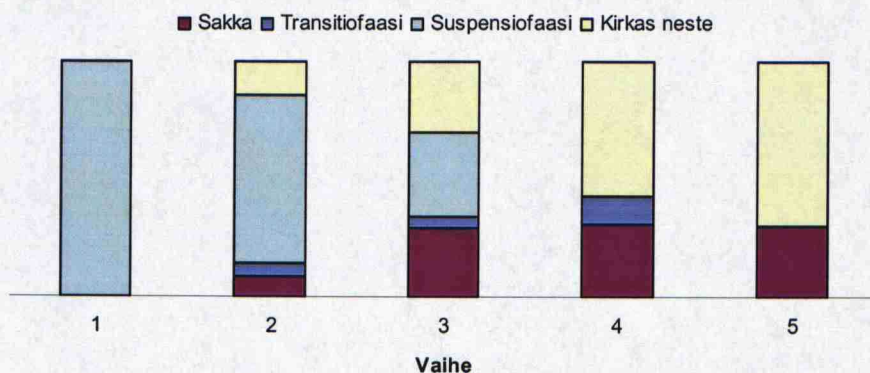
Lisäksi mäntyöljyn laatua laskevat mukana oleva vesi ja suopa. Jatkojalostuksessa mäntyöljy tislataan eri jakeisiin tyhjössä (4 mbar abs), jolloin mahdollisesti mukana oleva vesi höyrystyy ja kuormittaa alipainejärjestelmää estäen pahimmassa tapauksessa koko tislauksen. Lisäksi veden mukana ajautuu tislaamolle suoloja, jotka konsentroituvat pikeen ja likaavat lämpöpintoja. Tämän vuoksi mäntyöljyn kuivaaminen heti erotuksen jälkeen on tärkeää ja mäntyöljyn varastosäiliön pohjalle kertynyt emävesi tulisi poistaa määräajoin. Suovalla ja kiintoaineilla on samat vaikutukset kun sellutehtaallakin: putket, pumpput ja lämmönsiirtimien pinnat tukkeutuvat. Suovan alhainen määrä varmistetaan riittävällä haponkäytöllä, reaktiolämpötilalla ja sekoituksella loppuhapotuksessa. (Lappalainen 2003)

3 SEDIMENTAATIO

3.1 Sedimentaation eri vaiheet

Sedimentaatiolla tarkoitetaan laimean lietteen selkeyttämistä gravitaation avulla kirkkaaksi nesteeksi ja lietefaasiksi. Mäntyöljykeittämöllä sedimentaatiota tapahtuu erotettaessa kiinteät partikkelit, kuidut, kipsi ja ligniini, mäntyöljystä ja emävedestä.

Sedimentaatio tapahtuu monessa eri vaiheessa ja erilaisia vyöhykkeitä syntyy tapahtuman edistyessä. Yleensä laskeutuvat partikkelit muodostavat vuorovaikutustensa ansiosta flokkeja, jolloin ne laskeutuvat koostaan riippumatta samalla nopeudella. Selkeytymistapahtuman eri vaiheet on esitetty kuvassa 7 (McCabe & Smith s.1053).



Kuva 7. Sedimentaation eri vaiheet (McCabe & Smith s.1053).

Selkiytymisen alkaessa partikkelit ovat jakautuneet tasaisesti nesteeseen homogeenisessa suspensiossa (vaihe 1). Selkiytymisen alkaessa erotusastian yläpäässä voidaan havaita kirkas nestefaasi ja pohjalle alkaa kertyä laskeutunutta sakkaa (vaihe 2). Sakan yläpuolella voidaan joissain tapauksissa havaita transitiofaasi, missä partikkeleiden pitoisuus on sakan ja suspension väliltä. Suspensiofaasissa partikkeleiden pitoisuus pysyy vakiona eri vaiheissa, koska laskeutumisenopeus on vakio läpi selkiytymisen. (McCabe & Smith s.1053).

Selkeytyksen jatkuessa kirkkaan nestefaasin ja sakan osuus kasvaa. Transitiofaasin koko pysyy likimain samankokoisena, mutta suspensiofaasin osuus pienenee (vaihe 3). Tietyn ajan kuluttua saavutetaan kriittinen sedimentaatiopiste, jolloin suspensiofaasi on kadonnut ja kaikki partikkelit ovat sakassa tai transitiofaasissa (vaihe 4). Lopuksi transitiofaasissa ja sakassa olevat partikkelit painuvat kasaan, kun huokoiset flokit rikkoontuvat painokuorman johdosta ja niihin sitoutunut neste pääsee vapautumaan ylempiin faaseihin. Kun partikkeleiden aiheuttama kuorma saavuttaa tasapainon flokkien kompressiivoimien kanssa, selkeytyminen pysähtyy (vaihe 5). (McCabe & Smith s.1053).

Sedimentaationopeus vaihtelee suuresti riippuen siitä, millainen aine on kyseessä. Selkeytyksen alkuvaiheessa nopeus on vakio, mutta kriittisen sedimentaatiopisteen ylittyessä se alkaa hidastua. Sakan puristumiseen meneekin yleensä suurin osa selkeytysajasta. Selkeytysprosessia voidaan nopeuttaa erilaisilla koagulointi- ja flokkausaineilla, jolloin selkeytysaika voi laskea murtoosaan alkuperäisestä. (Osborne 1990)

3.2 Vapaa laskeutuminen

Matalan konsentraation liuoksissa partikkelit ovat riittävän kaukana toisistaan ja selkeytymisastian seinämistä laskeutuakseen vapaasti. Nopeasti laskeutuvat partikkelit voivat törmätä hitaampiin ja mikäli ne eivät reagoi, molemmat jatkavat laskeutumistaan omilla nopeuksillaan. Yhtyessään toisiinsa partikkelit muodostavat suuremman flokin, jolloin laskeutumisnopeus kasvaa. Tällaista sedimentaatiota sanotaan vapaaksi laskeutumiseksi. (Priday et al. 1997 s.18:60)

Partikkelien välisten vuorovaikutusten ja seinämien vaikutus selkiytymiseen on todettu olevan alle 1 %, mikäli partikkelien koko selkeytysastian kokoon nähden on alle 1:200 tai kiinteän aineen konsentraatio alle 0,2 % (Geankoplis 2003 s.919). Vapaassa laskeutumisessa sedimentaatio tapahtuu lähes suoraan suspensiofaasista sakaksi ja transitiofaasin osuus on todella pieni.

Vapaata selkiytymistä voidaan kuvata Stokesin lailla, jonka mukaan vajoamisnopeuteen vaikuttavat kolme tekijää: kellumisvoima, partikkelin vajoamista vastaan kohdistuva kitkavoima ja maan vetovoima. Yksittäinen partikkeli saavuttaa maksimaalisen vajoamisnopeuden, kun edellä mainittujen voimien summa on yhtä suuri kiihtyvyyden aiheuttaman voiman kanssa. Pallon muotoisille hitaasti laskeutuville partikkeleille vajoamisnopeus voidaan laskea Stokesin laista: (Geankoplis 2003 s.920-921)

$$v_t = \frac{gD_p^2(\rho_p - \rho)}{18\mu} \quad (1)$$

missä	v_t	Vajoamisnopeus (m/s)
	g	Yleinen painovoima (m/s ²)
	D_p	Partikkelin halkaisija (m)
	ρ_p	Partikkelin tiheys (kg/m ³)
	ρ	Nesteen tiheys (kg/m ³)
	μ	Nesteen viskositeetti (Ns/m ²)

Stokesin lain (1) perusteella on kolme vaihtoehtoa nopeuttaa kiintoaineiden erottumista mäntyöljystä: Partikkelikoon kasvattaminen, tiheyseron kasvattaminen, sekä mäntyöljyn viskositeetin pienentäminen. Suurin merkitys vajoamisnopeuteen on partikkelin koolla, jonka vaikutus on toista kertalukua. Partikkelikokoa voidaan kasvattaa flokkaamalla pieniä partikkeleita suuremmiksi flokeiksi. Tiheyksiin ja viskositeetteihin taas voidaan vaikuttaa lämpötilaa säätämällä ja erilaisia laimennusaineita käyttämällä. Mäntyöljykeittäimöllä ligniinipartikkeleiden tiheyttä voidaan kasvattaa erottamalla niihin sitoutunut mäntyöljy.

3.3 Estynyt laskeutuminen

Partikkelien määrän kasvaessa yksittäisen partikkelin laskeutumisnopeus pienenee. Ilmiö johtuu syrjäytetyn nesteen liikkeestä. Laimeassa liuoksessa yksittäinen partikkeli pystyy vajoamaan paikallaan olevan nestefaasin läpi. Konsentraation kasvaessa partikkeleiden osuus tilavuudesta kasvaa ja

selkeytysastian pohjalta syrjäytetyn nesteen täytyy nousta ylöspäin. Tällöin selkeytymisnopeus laskee, vaikka partikkeleiden laskunopeus nesteen suhteen pysyisikin samana. (Osborne 1990 s.136)

Selkiytymisnopeuden hidastuminen partikkeleiden pitoisuuden kasvaessa johtuu kuitenkin pääasiassa partikkeleiden välisistä vuorovaikutuksista. Yksittäiset partikkelit eivät pääse laskeutumaan vapaasti maan vetovoiman vaikutuksesta, vaan ne muodostavat laskeutuvan massavyöhykkeen. Estyneeksi laskeutumiseksi kutsutaankin ilmiötä, missä selkiytyminen tapahtuu laskeutuvan massavyöhykkeen kautta (Osborne 1990 s.137).

Massavyöhykkeen laskeutuessa sen sisään muodostuu kanavia, minkä läpi erotusastian pohjalta syrjäytyvä neste kulkee vyöhykkeen yläpuolelle. Mikäli konsentraatio on tarpeeksi suuri, massavyöhyke voi olla sitoutunut partikkelien välisillä sidoksilla yhtenäiseksi verkostoksi, jonka sisään on jäänyt suuri määrä nestettä. Tällöin kanavien muodostuminen on monesti estynyt, jolloin ainoa tie nesteen kulkeutumiselle on massavyöhykkeen läpi. Nesteen nousunopeus ja sitä kautta selkeytymisnopeus estyneessä selkiytymisessä riippuu partikkelien massasta. Raskaat partikkelit puristavat nestettä suuremmalla paineella, jolloin selkiytyminen tapahtuu nopeammin. (Osborne 1990 s.137)

3.4 *Flokkaus- ja koagulointiaineiden käyttö*

Mikäli partikkelit ovat todella pieniä, niin sedimentaationopeus on alhainen ja Brownin liike alkaa vaikuttaa vajoamisnopeuteen. Satunnaiset liikkeet välittyvät partikkeleiden välissä olevan nesteen välityksellä partikkelista toiseen ja niiden vaikutus saattaa ylittää gravitaatiovoiman, jolloin selkeytyminen tapahtuu hitaasti tai pahimmassa tapauksessa ei lainkaan. Ilmiö alkaa vaikuttaa partikkelikoon laskiessa muutamaan mikrometriin ja se tulee hallitsevaksi alle 0,1 mikrometrin kokoluokassa (Geankoplis 2003 s.921-922). Mäntyöljykeittämöllä erityisesti emäveteen dispergoitunut ligniini aiheuttaa ongelmia pienen partikkelikokonsa vuoksi.

Koagulaatio- ja flokkaukemikaaleilla pieniä erimuotoisia partikkeleita voidaan kerätä suuremmiksi pallomaisiksi hiutalekimpuiksi, joita kutsutaan flokeiksi. Flokit laskeutuvat huomattavasti nopeammin kokonsa ja muotonsa ansiosta, kuin yksittäiset partikkelit. Partikkelit voivat myös muodostaa flokkeja itsestään ilman lisäaineita, mikäli minerologiset ja kemialliset ominaisuudet ovat sopivat. (Osborne 1990)

Flokkien muodostumista voidaan edesauttaa erilaisten lisäaineiden avulla. Apukemikaaleissa olevat elektrolyytit pienentävät partikkeleiden repulsiivoimia neutraloimalla pintavarauksen, jolloin ne pääsevät lähemmäksi toisiaan muodostamaan suurempia flokkeja. Käytettävien elektrolyyttien varaus täytyy olla vastakkainen flokattavien hiukkasten pintavaraukseen nähden. Pintavarauksen neutraloimista elektrolyyttien avulla kutsutaan koagulaatioksi. Flokkauksessa neutraloidut partikkelit kerääntyvät koagulaation jälkeen elektrolyytin pinnalle edistäen suurien flokkien muodostumista. Elektrolyytin varaustiheys ja molekyylikoko vaikuttavat flokkaustehokkuuteen. Suuret molekyylit korkealla varaustiheydellä ovat tehokkaimpia sedimentaation nopeuttajia. (Hughes 1990)

Koagulaatio- ja flokkausaineiden annostusmäärillä on suuri vaikutus flokkauksen onnistumiseen. Annostus on optimissaan silloin, kun suurin osa partikkeleista saadaan neutraloitua. Mikäli annostusmäärä on liian suuri, menee neutraloiminen "ylitse" ja partikkelien pinnat alkavat varautumaan vastakkaisella varauksella johtaen partikkelien dispersioon. Pinta-aktiivisia aineita käytettäessä on huomioitava myös pH:n muutokset, sillä hydrolysoinnin vuoksi ne käyttäytyvät eri tavalla eri pH:ssa. Hyvin toimiva flokkausaine ja sen annostusmäärä tulee hakea kokeellisesti laboratoriokokeiden kautta. (Hughes 1990)

Flokit ovat huokoisia ja niiden sisään jää vaihteleva määrä nestettä, joka seuraa flokkia laskeutumisen aikana. Koska flokkien muoto, koko ja tiheys vaihtelevat, selkeytymisnopeutta ei voida laskea yleisten korrelaatioiden tai teorioiden pohjalta. Niinpä flokkausaineita käyttävät laitteistot mitoitetaan yleensä laboratoriotulosten perusteella. (McCabe & Smith s.1052)

4 MÄNTYÖLJYN EROTUKSEN PARANTAMINEN

4.1 Suovan laatukriteerit

Suovan laatu määräytyy pitkälti sen perusteella, kuinka hyvin se on erottunut mustalipeästä. Mustalipeän mukana mäntyöljykeittämölle tulevat aineet aiheuttavat ongelmia erottumisessa ja likaavat laitteistojen pintoja aiheuttaen turhia seisokkeja. Lisäksi mustalipeän neutraloimiseen ja sivureaktioihin kulunut happo lisää kustannuksia ja aiheuttaa häiriöitä sellutehtaan rikkitaseeseen. Suovan laatukriteerit on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Suovan laatukriteerit mäntyöljykeiton kannalta (Räsänen 2003).

	Laatukriteeri [massa %]
Mäntyöljy	45–55
Vesi	30–45
Ligniini	0,2–2,5
Kuidut	0,2–2,9
Na-suolat	0,2–2,0
Kalsium	0,01–0,05
Orgaaniset hapot	0,5–2,0
Tärpätti	0,0–2,0

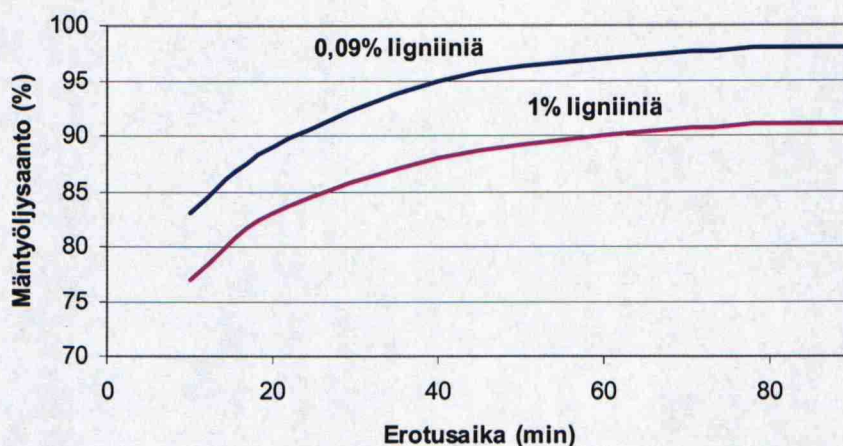
Mustalipeän mukana tulevat aineet alkavat aiheuttaa erilaisia ongelmia mäntyöljykeittämöllä pitoisuuksien kasvaessa yli laatukriteerien. Huonolaatuinen suopa voi laskea mäntyöljysaantoa jopa 40 % hyvälaatuiseen suopaan verrattuna. Tärkeimmät laatutekijät mäntyöljyn erottumisen kannalta ovat ligniinipitoisuus ja kuitupitoisuus. (Räsänen 2003)

4.1.1 Ligniini

Raakasuvon mukana tuleva pieni määrä ligniiniä aiheuttaa mäntyöljyn erotuksessa suuria ongelmia. Ligniini reagoi hapotusvaiheessa rikkihapon kanssa

ja muodostaa erotussäiliöön mäntyöljy- ja emävesifaasin väliin emulsion. Emulsiokerros hidastaa mäntyöljyn selkeytymistä ja sitoo osan mäntyöljystä ligniinin pintaan alentaen mäntyöljysaantoa. (Räsänen 1979)

Drewin ja Propstin (1981 s.54) tekemien laboratoriokokeiden perusteella ligniini hidastaa mäntyöljyn erottumista ja alentaa lopullista saantoa. Ligniinipitoisuuden noustessa 0,09 %:sta 1,0 %:n, mäntyöljyn saanto huononi 8 %. Tulokset on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Ligniinin vaikutus mäntyöljyn erottumiseen (Drew & Propst 1981).

Lugvishchich et al (1984) totesivat laboratoriokokeiden perusteella, että mäntyöljyn saanto oli suoraan verrannollinen ligniinin määrään suovassa. Ligniinin määrän noustessa 0,5:stä 4,2:een % saanto laski 93:sta 63:een %.

Uloth et al (1989) on tutkinut suovan mukana tulevan mustalipeän määrän vaikutusta mäntyöljyn erotusprosessiin. Lisättäessä pieniä määriä mustalipeää suovan sekaan, ligniinifaasi muuttui tiheämmäksi ja mäntyöljyn erotus hidastui huomattavasti. Huomattavan suuria määriä mustalipeää lisättäessä ligniinipartikkeleiden koko emulsiossa kasvoi ja mäntyöljyn erottuminen oli jopa 35 % nopeampaa, kuin kokeissa, joissa vapaa mustalipeä oli erotettu kokonaan. Näiden havaintojen pohjalta he arvelivat, että ligniinin määrän kasvaessa se alkaa koaguloitua tai polymeroitua suuremmiksi partikkeleiksi, jolloin mäntyöljyn

erottuminen helpottuu. Ligniinihiukkojen kokoa pystyttiin kasvattamaan myös sekoitusta vähentämällä, jolloin mäntyöljyn erotus parantui.

Tehtailla mustalipeää ei kuitenkaan voida käyttää erotuksen parantamiseen, sillä lisäämisen myötä haponkulutus kasvaa. Lisäksi mäntyöljyn hajoaminen nopeutuu mustalipeän lisäämisen myötä huomattavasti, jolloin mäntyöljyä ei voida varastoida kovin pitkiä aikoja (Uloth et al 1994).

Myös Selyanina ja Shvaryev (1996) havaitsivat mäntyöljyisaannon laskevan lineaarisesti ligniinin määrän kasvaessa. Mäntyöljyisaanto oli lähes 100 %, kun ligniinin määrä suovassa oli 0,5 %. Ligniinin määrän kasvaessa 5,5:een %, laski havupuusta erotetun mäntyöljyn saanto 85:een % ja lehtipuusta erotetun mäntyöljyn saanto 65:een %. Tulosten perusteella voitiin päätellä, että ligniinin vaikutus mäntyöljyn erotukseen on voimakkaampaa lehtipuusta peräisin olevassa suovassa.

Seuraavassa tutkimuksessa Selyanina et al (2000) huomasivat, että korkea ligniinin määrä vaikuttaa saannon lisäksi myös mäntyöljyn laatuun. Ligniini adsorboituu mäntyöljyhiukkojen pinnalle ja kulkeutuu mäntyöljyn mukana laskien sen puhtautta. Samassa tutkimuksessa todettiin, että ligniinin ja mäntyöljyn välistä emulsion muodostumista voi osittain vähentää käyttämällä korkean moolimassan lignosulfonaatteja.

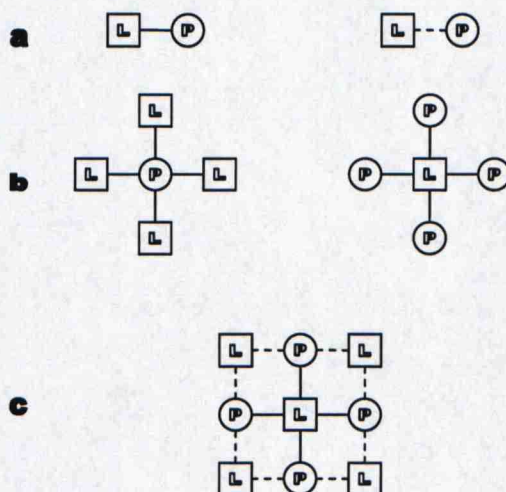
4.1.2 Kuidut

Raakasuovan mukana palstoitukseen tulevat kuidut aiheuttavat ongelmia mäntyöljykeittämöllä. Aiheesta on varsin vähän tieteellisiä tutkimuksia, mutta käytännön tasolla kuitujen on todettu hidastavan mäntyöljyn erottumista huomattavasti. Pienten kuitujen määrän vähentäminen suodattamalla on vaikeaa ja juuri niitä on lukumääräisesti eniten. Välilipeäsiiliössä erottuessaan suopa sitoo itseensä suurimman osan mustalipeässä olevista pienistä kuiduista ja siten suovan kuitupitoisuus on yleensä noin 10–15-kertainen mustalipeän kuitupitoisuuteen verrattuna (Foran 1995 s.16).

Mäntyöljyn erottumisen kannalta erityisesti mikrokuidut ovat ongelmallisia, sillä pienen kokonsa johdosta ne päätyvät suovan sekaan hakkeen imeytysvaiheen kautta. Kuidut ovat peräisin hakkeen mukana tulevasta puupölystä, joten yksi keino vähentää niiden määrää on pestä hake ennen käyttöä. Kuitujen akkumuloitumisen estämiseksi suuria kuitupitoisuuksia sisältävät suopasäiliöiden mustalipeät ja palstoituksen emävesi tulisi palauttaa haihdutusprosessiin välilipeäsäiliön jälkeen. Kuitupitoisuutta voidaan myös pienentää suodattamalla mustalipeää prosessin eri kohdissa. (Räsänen 2003)

Ahlgrenin (1998 s.22) Olavi Vuorikarilta saaman tiedon mukaan osa mikrokuiduista syntyy suovan palstoituksessa rikkihapon hydrolysoidessa kuidun amorfisen osan. Kuiduista tulee entistäkin pienempiä kovia tikkuja, kun ainoastaan kuitujen kiteinen osa jää jäljelle. Kiteiset kuidut murenevat helposti mekaanisesta rasituksesta esimerkiksi pumpatessa ja sekoitettaessa, jolloin syntyy lisää tikkumaisia ”mikrokuituja”, joiden pituus on luokkaa 1 µm.

Kuidut saattavat heikentää mäntyöljyn erottumista muodostamalla sidoksia ligniinin kanssa, jolloin osa mäntyöljystä jää sidosten väliin ”loukkuun”. Fengelin ja Wegerin (1983 s.173) mukaan ligniini voi muodostaa sidoksia polysakkaridien, eli kuitujen, kanssa. Erilaiset sidostyypit on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Erilaiset kuitu-ligniini sidokset. (Fengel & Wegner 1983 s.173).

P=polysakkaridi, L=ligniini.

Erilaisia sidostyyppejä ovat yhden ligniinin ja yhden kuidun välille syntynyt kovalenttinen tai fysikaalinen sidos (a), ligniinien sitoituminen polysakkaridin pinnalle tai polysakkaridien sitoutuminen ligniinin pinnalle (b) ja ligniinin sekä polysakkaridien verkostuminen kemiallisin ja fysikaalisin sidoksin (c). Mäntyöljykeitossa korkea kuitupitoisuus voi aiheuttaa juuri ligniinifaasin ja kuitujen verkkottumista, jolloin mäntyöljyn erottuminen ligniinifaasista vaikeutuu.

4.1.3 Kalsium

Kalsium aiheuttaa mäntyöljykeitämöllä laitteiden likaantumista. Mustalipeässä olevasta kalsiumista siirtyy jopa puolet suovan mukana mäntyöljykeitämölle. Pitoisuuden yläraja suovassa, 0,5 %, määräytyy kalsiumsulfaatin liukoisuusrajan mukaan. Mikäli raja ylittyy, alkaa kalsium saostua kipsiksi, mikä laskeutuu erottimen pohjalle tai jää ligniinifaasiin. Kipsillä on myös tapana sakkautua laitteiden pinnoille lähelle hapon syöttöä ja se täytyy poistaa mekaanisesti aika ajoin. (Vuorikari 1992) Suovan mukana tulevan kalsiumin ei ole kuitenkaan todettu vaikuttavan mäntyöljyn erotusnopeuteen tai saantoon (Uloth et al 1994).

4.1.4 Vaahdonestoaineet

Ennen mäntyöljykeitämöä prosessissa käytetyt vaahdonestoaineet saattavat häiritä mäntyöljyn erottumista. Vuorikari (1992) havaitsi, että suovan sisältämistä silikaateista, josta suurin osa on peräisin vaahdonestoaineiden sisältämistä silikoni-yhdisteistä, noin 50 % päätyi mäntyöljyfaasiin. Suurin osa silikaateista erosi vasta mäntyöljysäiliössä. Silikaatit vaativat siis muita aineita pidemmän erottumisajan ja niillä saattaa olla vaikutusta erotustapahtumaan pinta-aktiivisuutensa ansiosta. Keskimäärin kaikista kationeista ainoastaan 1 % päätyy mäntyöljyfaasiin ja loput menevät emäveteen.

4.2 Suovan pesu ennen palstoitusta

Suovan laadun parantamiseksi on kehitetty monenlaisia pesumenetelmiä, joilla mustalipeä voidaan erottaa raakasuvasta ennen palstoitusta. Pesuliuksina on

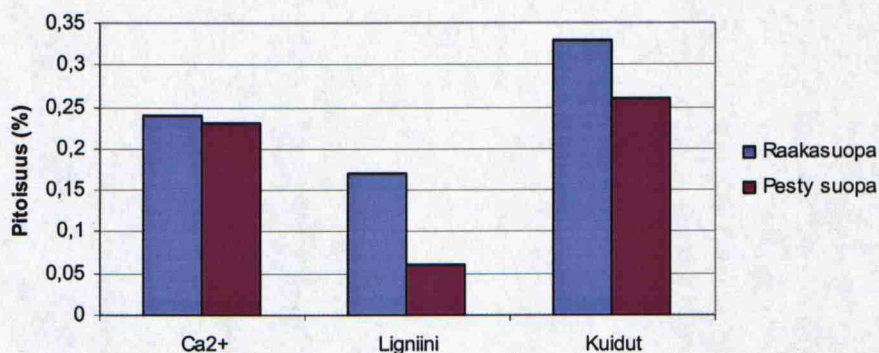
käytetty muun muassa natriumbisulfaattiliuosta, neutraloitua emävetä sekä valkolipeää.

Feigus et al (1976) tekemissä laboratoriokokeissa saavutettiin merkittäviä parannuksia mustalipeän aiheuttamiin ongelmiin pesemällä raakasuopa natriumbisulfaattiliuksella ennen hapotusta. Kokeissa käytetty natriumbisulfaatti oli neutraloitu ennen käyttöä valkolipeällä. Parhaat tulokset saavutettiin käyttämällä pesuliuosta raakasuopaan suhteessa 2:1, pesuliuoksen pH arvoilla 9-10 ja pesulämpötilassa 30–60 °C. Tulosten perusteella mäntyöljyn erotusnopeus lyheni, saanto kasvoi noin 10 % ja laatu parani merkittävästi.

Polezhaevan ja Komshilovin (1978) tekemissä laboratoriokokeissa käytettiin pesuliuksena 15 % natriumsulfaatin ja valkolipeän seosta suhteessa 10:1. Pesu suoritettiin kahdesti lämpötilassa 40–50 °C pH arvon ollessa 9-14. Pesuliuosta käytettiin kasinkertainen määrä suhteessa suopaan ja tulosten perusteella ligniinin määrä suovassa laski 2,8–3,6:sta % noin 0,20–0,25:iin %.

Räsänen (1979) suoritti tehdasmittakaavan kokeet Kaukaan tehtaalla jatkuvatoimisella pesulaitteistolla. Pesuliuksena käytettiin neutraloitua emävetä (Na_2SO_4 -pitoisuus 18 % ja pH 10,5) suopa/pesuliuosuhteella 1:1. Kokeiden aikana suovan ligniinipitoisuus aleni noin 70 % ja kuitupitoisuus noin 50 %. Tämän ansiosta mustalipeän aiheuttamat ongelmat mäntyöljyn erottumisessa poistuivat.

Vuorikarin (1992) mukaan emäveden käyttäminen suovan pesussa aiheuttaa kalsiumin saostumisongelmia. Tehdasmittakaavan tutkimuksissa Joutsenon tehtailla havaittiin, että suovan pesussa kalsiumpitoisuus laskee todella vähän ja emäveden käyttö pesuvedenä johtaa kalsiumin akkumuloitumiseen mäntyöljykeittämöllä. Kuvassa 10 on esitetty pesun vaikutus Ca^{2+} , ligniinin ja kuitujen erotukseen.



Kuva 10. Suovan pesun vaikutus sen sisältämiin epäpuhtauksiin (Vuorikari 1992).

Tuloksien perusteella voidaan päätellä, että suurin osa kalsiumista on sitoutunut johonkin muuhun, kun suovassa olevaan vesiliukoiseen mustalipeään. Kalsium saattaa olla sitoutuneena rasva- tai hartsihappoihin, kuitujen pintaan tai muihin veteen liukenemattomiin kalsium-yhdisteisiin. Kalsiumpitoisuutta on täten vaikea hallita suovan pesulla tai erottamisen tehostamisella, mutta kuitujen tehokkaalla erottamisella saattaa olla vaikutusta myös kalsiumin määrään. Hyvään pesutulokseen päästään käyttämällä pientä määrää (5 p-% suovasta) kuumaa vettä, jolloin ligniinin määrä vähenee 50–60 %, kuitujen määrä 20–30 % ja kalsiumin määrä 5–20 % (Vuorikari 1992).

Räsänen (2003) mukaan pesuvetenä voidaan käyttää emäveden sijasta lentotuhkaa liuotettuna noin 20 % väkevyyteen. Pesuliuos lisätään suopaan staattisessa sekoittimessa ennen viimeistä dekantointisäiliötä, josta mustalipeä ja suopa erotetaan. Kuitujen väheneminen voi olla suuruusluokkaa 70–80 %, mutta mikrokuituihin pesu ei kokemusten mukaan tehoa.

4.3 Apukemikaalien käyttö palstoituksessa

Mikäli mustalipeää ei saada erotettua raakasuvasta, sen negatiivisia vaikutuksia voidaan vähentää käyttämällä apuaineita. Apuaineiden on todettu nopeuttavan erityisesti huonolaatuisen suovan erottumista. Nopeamman erottumisen ansiosta saavutetaan seuraavanlaisia etuja: suurempi kapasiteetti, parempi mäntyöljyn

laatu, korkeampi mäntyöljyn saanto ja parempi mäntyöljykeittämön ajettavuus. (Wong et al 1981)

Ainakin seuraavanlaisia apuaineita on tutkittu mäntyöljyn erotuksen parantamiseen:

- Alkeenidiolit (Drew & Propst 1981).
- Heksametafosfaatit (Lindeberg & Pelttari 1982).
- Nafta (Drew 1963).
- Naftaleenisulfonaatit (Lindeberg & Pelttari 1982).
- Lignosulfonaatit (Wong et al. 1981, Uloth et al. 1994, Ahlgren 1998, Selyanina et al. 2000).
- Natriumbisulfaatti (Alpe 1937, Komshilov et al. 1959).
- Natriumbikarbonaatti, kloridi, nitraatti, fosfaatti, sulfiitti, bisulfiitti ja heksametofosfaatti (Ahlgren 1998).
- Sulfamiinihappo (Ahlgren 1998).
- Sulfiittikeiton jäteliemi (Uloth et al 1984, Ahlgren 1998).

Eri apuaineet vaikuttavat eri suopiiin eri tavalla ja tämän vuoksi paras apuaine ja optimiannostus tulee hakea kokeellisesti. Tässä työssä keskitytään lignosulfonaattien vaikutukseen mäntyöljyn erottumisessa.

4.4 Ligniiniifaasin uudelleen käsittely

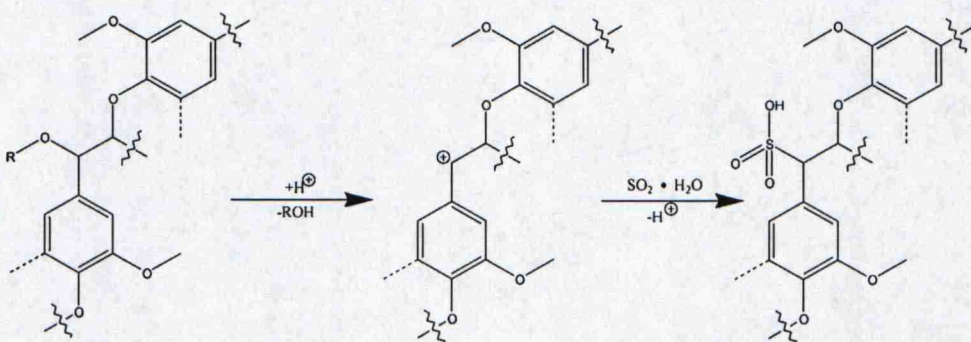
Mikäli mäntyöljyä ei saada eroamaan kunnolla edes apukemikaaleja käyttämällä, voidaan ligniiniifaasi käsitellä vielä erikseen mäntyöljykeittämön jälkeen. Suovan hapotuksesta poistettavan ligniini-emulsion mukana voidaan menettää noin 11–14 % mäntyöljystä. Tutkimusten mukaan ligniinistä erotettu öljy on samanlaatuista, kuin keittämöltä erotettu. (Mulin et al 1990)

Aiemmin ligniiniin sitoutunut mäntyöljy on saatu talteen palauttamalla neutraloitu ligniiniifaasi välilipeäsäiliöön, missä mäntyöljy on jälleen suopaantunut. Tämän menetelmän on kuitenkin todettu johtavan kuitujen, ligniinin ja kalsiumin akkumuloitumiseen mäntyöljykeittämölle. Nykyään emävesi palautetaankin monissa tehtaissa suoraan polttoliipeän sekaan.

5 LIGNOSULFONAATTIEN OMINAISUUDET

5.1 Lignosulfonaattien valmistaminen

Lignosulfonaatit syntyvät sulfiittikeitossa ligniinin pilkkoutuessa rikkidioksidin vaikutuksesta. Sulfonoitumisaste riippuu liuoksen happamuudesta: neutraalilla alueella sulfonoitumisaste jää huomattavasti matalammaksi kuin happamalla alueella (Sjöström 1978 s.112). Suurin osa ligniinin sulfonaatiosta tapahtuu ligniinin α -hiilessä olevaan hydroksyyli- tai eetterisidokseen kuvan 11 mukaisesti (Sjöström 1978 s.113):



Kuva 11. Ligniinin reagoiminen lignosulfonaatiksi (Sjöström 1978 s.113).

Keskimääräinen sulfonointiaste kertoo sulfonihapporyhmien lukumäärän verrattuna metoksyyliryhmien määrään. Havupukeitossa syntyviin pienemmän molekyyli­massan lignosulfonaatteihin (alle 5000 g/mol) on sitoutunut vähemmän metoksyyliryhmiä ja siten niiden sulfonoitumisaste on korkeampi (0,65–0,85) kuin lehtipuusta valmistetussa lignosulfonaateissa (Suominen 1982). Sulfonihapporyhmien kokonaismäärä lignosulfonaateissa vaihtelee välillä $1,5 \pm 0,2$ meq/g ja jokaisessa ekvivalentissa on varautunut sulfonaattiryhmä (Hassi 1985). Siten molekyyli­massaltaan 5000 g/mol olevan lignosulfonaatin varausluvuksi saadaan $Z=6,5-8,5$.

Lignosulfonaattien pitoisuus sulfiittikeiton jäteliemessä on noin 50–70 p-%. Lignosulfonaattien eristämiseen sulfiittiliuoksesta voidaan käyttää vaadittavasta puhtaustasosta riippuen esimerkiksi fermentointia, saostamista, ioninvaihtoa,

ioniekskluusiota, geelisuodatusta, ultrasuodatusta tai elektrodialyysiä. Lignosulfonaattien molekyylimassat vaihtelevat muutamasta sadasta aina 200 000 g/mol. (Fengel & Wegener 1983 s.546)

Lignosulfonaatteja voidaan modifioida muuttamalla esimerkiksi Ca-sulfonaattiryhmät joksikin toiseksi sulfonaattiryhmiksi. Tällä tavoin voidaan valmistaa lignosulfonaatteja, joissa on esimerkiksi rauta-, sinkki- tai kromi-sulfonaatteja. Ryhmien muuttamiseen käytetään ioninvaihtohartseja. Sulfonaattiryhmien määrää voidaan myös vähentää lipeän tai ammoniakkin avulla. (Fengel & Wegener 1983 s.546)

5.2 Lignosulfonaattien vaikutus mäntyöljyn erottumiseen

Lignosulfonaattien toimintaperiaatteesta mäntyöljyn erotuksen parantamisessa ei ole julkaistu materiaalia. Käytännön kokeissa on kuitenkin huomattu, että kaikki lignosulfonaatit eivät paranna mäntyöljyn erottumista (Wong et al. 1981 ja Ahlgren 1998).

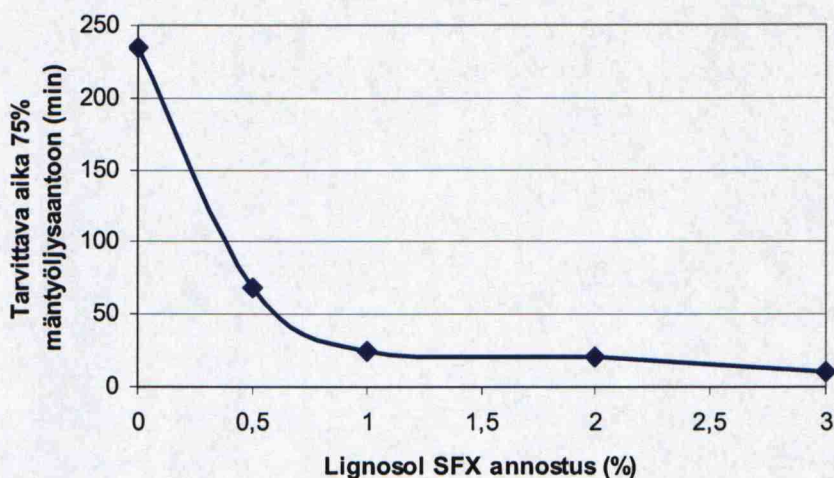
Wong et al. (1981) mukaan lignosulfonaattien vaikutus mäntyöljyn erotuksessa saattaa perustua metalli-ionien kelatointiin, koaguloituneen ligniinin dispergoimiseen, sekä pintavarauksen ja z-potentiaalin muuttamiseen. Lindebergin ja Pelttarin (1982) mukaan lignosulfonaattien toiminta perustuu ligniinin flokkaamiseen. Lignosulfonaatit voivat toimia myös öljy-ligniini-emävesiemulsion purkajina, estää mäntyöljyn sitoutumista ligniiniin tai flokata ligniinin suuremmiksi partikkeleiksi purkaen emulsion.

Lignosulfonaattien halutut ominaisuudet perustuvat yleensä dispersioon, adheesiovoimiin (flokkaus) ja pinta-aktiivisuuteen liittyviin ominaisuuksiin. Käyttötarkoituksesta riippuen erilaisia jalostettuja lignosulfonaatteja on tarjolla. Eri tuotteet eroavat lähinnä sulfonointiasteen, funktionaalisten ryhmien (karboksyyliin, karbonyyliin, alkoholiin ja fenoliin sitoutuneet hydroksyyliiryhmät), molekyylimassan, molekyylimassajakauman ja pintajännityksen osalta. (Fengel & Wegener 1983 s.546)

6 AIKAISEMMAT LIGNOSULFONAATTIKOKEET

6.1 Wong et al. (1981) suorittamat kokeet

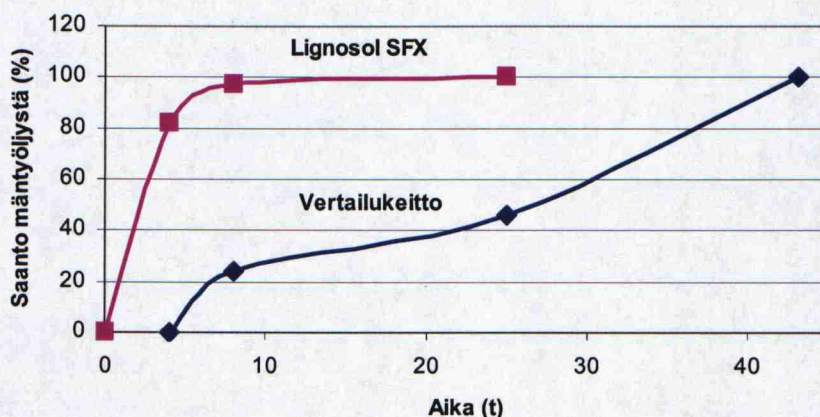
Tutkiessaan elektrolyyttipitoisuuden (esim. Na_2SO_4 ja Cr^{3+}) vaikutusta mäntyöljyn erotusnopeuteen, Wong et al havaitsivat, että tietyt lignosulfonaatit voivat merkittävästi parantaa mäntyöljyn erottumista. Laboratoriossa suoritetuissa kokeissa erotusnopeuden huomattiin kasvavan 3-10 kertaiseksi käytettäessä lignosulfonaattia 0,5 p-% suovan massasta. Kokeissa mitattiin aikaa, jolloin 75 % suovan sisältämästä mäntyöljystä oli erottunut. Laboratoriokokeen tulokset parhaiten toimineelle ”Lignosol SFX” lignosulfonaatille on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12. Lignosulfonaatin vaikutus mäntyöljyn erottumiseen, laboratoriokoe.

Laboratoriokokeista saatujen lupaavien tulosten pohjalta tehtiin pilot koeajot 0,78 m² reaktorilla. Pilot kokeiden tulokset olivat varsin samanlaisia kuin laboratoriokokeilla, vaikka erottumiseen kulunut aika olikin huomattavasti pidempi. Mäntyöljyn erotus nopeutui noin kymmenkertaiseksi lisäämällä lignosulfonaattia 0,5 p-% suovasta. Pilotkokeiden jälkeen suoritettiin tehdasmittakaavan koeajot 500 m² suovanerotusreaktorissa, missä havaittiin 75 % saantoon tarvittavan erotusajan lyhentyvän lignosulfonaattien ansiosta noin 11

%:iin alkuperäisestä. Lignosulfonaatin annostus tehdaskokeessa oli 0,42 p-% suovasta laskettuna. Tehdaskokeen tulokset ilman lisäaineita ja lignosulfonaatin lisäyksellä on esitetty kuvassa 13.

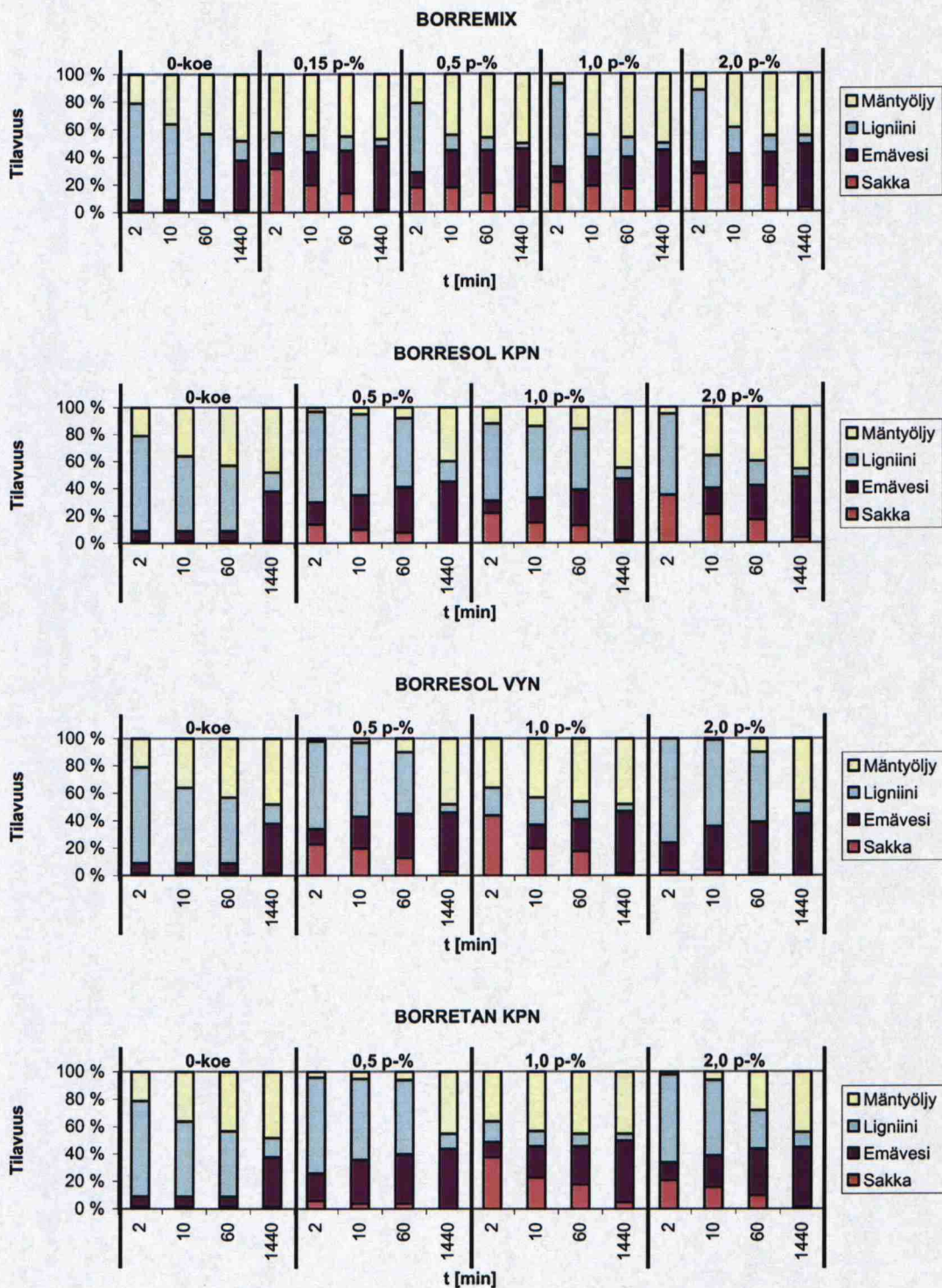


Kuva 13. Mäntyöljyn erottuminen ajan funktiona, tehdaskokeet.

6.2 Ahlgrenin (1998) suorittamat kokeet

Saija Ahlgren tutki diplomityössään eri lisäaineiden vaikutusta mäntyöljyn erotusnopeuteen laboratoriohapotuksissa. Mukana kokeissa oli neljä kaupallista lignosulfonaattia. Kokeissa käytetyn suovan kuiva-ainepitoisuus oli 63,9 p-%, ligniinipitoisuus 0,16 p-%, kuitu/lika pitoisuus 0,45 p-%, Ca-pitoisuus 0,22 p-% ja mäntyöljypitoisuus 59,0 p-%.

Laboratoriokokeissa 650 g raakasuoaa punnittiin 2 l dekanterilasiin. Suovan sekaan lisättiin kokeessa käytettävä lignosulfonaatti ja seos lämmitettiin 65 °C, jolloin astiaan lisättiin suovan hapotukseen 98 g/kg rikkihappoa. Rikkihapon kulutus oli selvitetty aikaisemmin titraamalla suopanäyte pH-arvoon 2-3. Hapon lisäyksen jälkeen näytteen lämpötila nostettiin 90–100 °C, jossa sitä keitettiin puoli tuntia hellästi sekoittaen. Keittämisen jälkeen näyte kaadettiin 1 l leveään mittalasiin ja siirrettiin lämpökaappiin 90 °C lämpötilaan, jossa erottumista seurattiin tunnin ajan faasipintojen korkeuksien avulla. Koetuloksista piirretyt erottumiskäyrät eri lignosulfonaatti-annostuksilla on esitetty kuvassa 14.



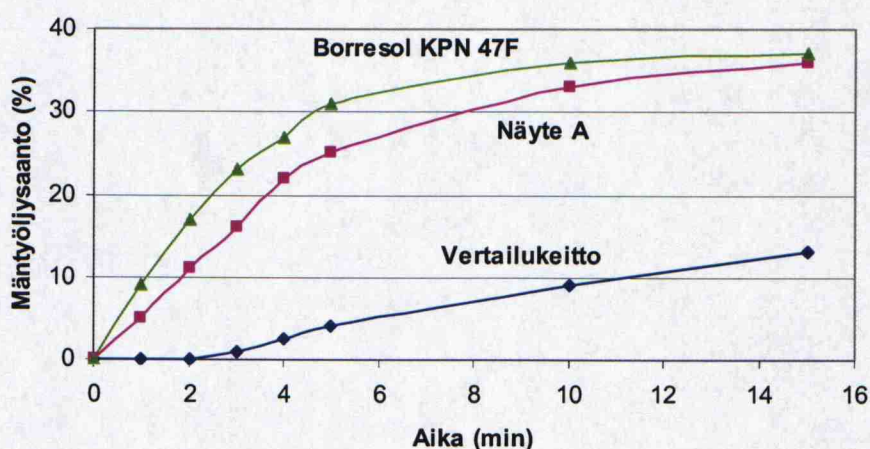
Kuva 14. Eri lignosulfonaatti-annostuksien vaikutus mäntyöljyn faasierotukseen.

Erottumiskäyristä nähdään, että pohjasakan ja emäveden osuus kasvoi ja ligniinifaasin osuus pieneni lignosulfonaatteja käytettäessä. Mäntyöljyn erottumisen kannalta ainoaksi kaikilla eri annostusmäärillä toimivaksi lignosulfonaatiksi osoittautui Borremix. Borresol VYN ja Borretan KPN paransivat erottumista ainoastaan 1 p-% annostuksella suovan massasta ja Borresol KPN taas huononsi erotusta kaikilla annostuksilla. Lignosulfonaattien annostusmäärissä on siis tietty optimi, joka täytyy hakea kokeellisesti. Borremixillä parhaat tulokset saatiin ainoastaan 0,15 p-% annostuksella suovan massasta, joten annostusmäärät ovat hyvin pieniä.

6.3 Sivulan suorittamat esikokeet

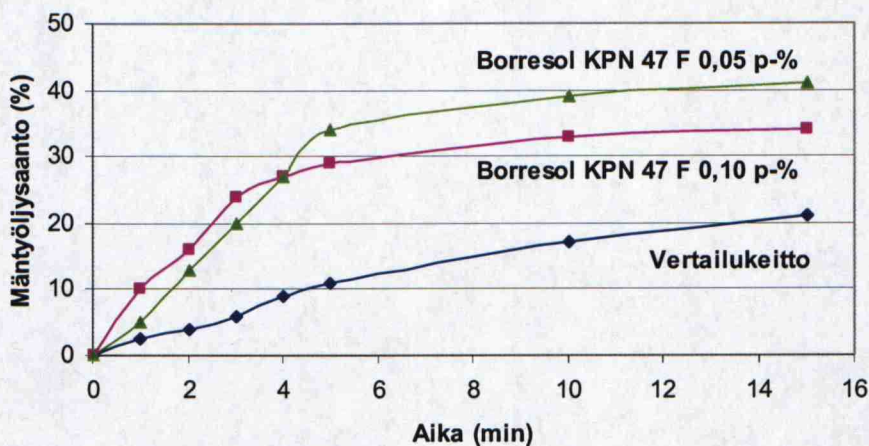
6.3.1 Laboratoriokokeet

Elisa Sivula on testannut muutamien lignosulfonaattien vaikutusta suomalaisen mäntyöljyn erotukseen. Laboratoriohapotukset suoritettiin 400 g panoksissa ja lignosulfonaatti lisättiin lämmitysvaiheen aikana. Hyvin toimivaksi lignosulfonaatiksi laboratoriohapotuksissa todettiin "Borresol KPN 47 F" annostuksen ollessa 0,1 p-% suopaöljyn massasta. Erotuskokeiden tulokset on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Lignosulfonaatin vaikutus erotusnopeuteen 0,1 p-% annostuksella.

Toisessa sarjassa lignosulfonaatin annostusmäärää pienennettiin edelleen. Ensimmäisten minuuttien aikana erottuminen oli hitaampaa kuin korkeammalla annostuksella, mutta nopea erottuminen jatkui pidempään. Erotuskokeiden tulokset on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16. Mäntyöljysaanto suopaöljystä ajan funktiona eri annostusmäärillä.

Laboratoriokokeiden perusteella pystyttiin päättämään, että lignosulfonaateilla on nopeuttava vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Lupaavien laboratoriokokeiden jälkeen suoritettiin noin kaksi viikkoa kestäneet tehdasmittakaavan kokeet huhtikuussa 2005.

6.3.2 Tehdaskokeet

Tehdaskokeissa lignosulfonaattia "Borresol KPN 47 F" syötettiin suopaöljysäiliöltä lähtevän pumpun painepuolelle ja annostuksena käytettiin 0,05 p-% suopaöljyn massasta. Annostelua koitettiin myös välireaktorin jälkeisen pumpun imupuolelle, mutta silloin lignosulfonaattilla ei ollut mitään vaikutusta. Syyksi epäillään riittämätöntä sekoitusta.

Tehdaskokeiden aikana suopaöljyn erottumisesta tehtiin laboratoriokoe, jonka tulokset on esitetty taulukossa 2. Kymmenen minuutin aikana saannoksi saatiin 39 % suopaöljystä, mitä voitiin pitää yläarvona myös tehdaskokeille. Suopaöljyn

sisältämän mäntyöljyn määrä saatiin 15 min aikana laboratoriohapotuksessa eronneen mäntyöljyn määrästä.

Taulukko 2. Mäntyöljysaanto laboratoriohapotuksissa käytettäessä lignosulfonaattia 0,05 % suopaöljyn massasta.

Erottumisaika (min)	Saanto suopaöljystä (tilavuus %)	Saanto suopaöljyn sisältämästä öljystä (tilavuus %)
5	34	81
10	39	92

Tehdaskokeiden aikana mäntyöljykeittämön kapasiteettia nostettiin arvosta 2 kg/s arvoon 2,7 kg/s. Muutoksen vaikutukset on esitetty taulukossa 3. Vertailun vuoksi kolmen viikon aikana ennen koeajoa suopaöljyn syöttö oli ollut 3,1 kg/s ja keskimääräinen saanto suopaöljystä 28 %.

Taulukko 3. Mäntyöljyn saanto tehdaskokeissa 0,05 % lignosulfonaattiannostuksella.

Suopaöljyn syöttö (kg/s)	Saanto suopaöljystä (tilavuus %)	Saanto suopaöljyn sisältämästä öljystä (tilavuus %)
2	39	92
2,7	34	81

Laboratoriokokeiden kaltaista merkittävää parannusta mäntyöljyn saannossa ei voitu varmuudella todeta. Saanto laski suopaöljyn syöttöä kasvatettaessa, mikä johtui ilmeisesti turbulenssin kasvamisesta erotusvyöhykkeellä. Vertailuajanjaksolla syöttö oli koeajoa korkeammalla tasolla, joten tulokset eivät ole suoraan vertailukelpoisia.

Lignosulfonaatin vaikutusta faasierotukseen voitiin seurata HDS:n keski- ja alapoistosta otetuista näytteistä. Koeajon aikana emäveden tiheys kasvoi, joka viittaa siihen, että emävesi oli puhtaampaa kuin aikaisemmin. Kirkasta emävesifaasia voidaan kierrättää erotusvyöhykkeelle ligniinifaasin laimentamiseen, jolloin mäntyöljyn erotus tehostuu.

Merkittävä parannus koeajon aikana huomattiin mäntyöljyn laadussa. Mäntyöljyn tiheys laski ja happoluku kohosi, mikä kertoo pienemmästä vesipitoisuudesta. Lisäksi keittimen ajettavuus parani, koska eri faasit erottuivat tehokkaammin toisistaan.

7 LABORATORIOKOKEET

7.1 Laboratoriokokeiden sisältö

Laboratoriokokeiden tavoitteena oli löytää paras lignosulfonaatti ja sen optimiannostus tehdaskokeita varten. Laboratoriohapotuksissa oli mukana viisi kaupallista lignosulfonaattia. Kaikki kokeet suoritettiin samalla menetelmällä, jotta ne olisivat vertailukelpoisia keskenään.

Lignosulfonaattien tutkimisen lisäksi laboratoriokokeissa tehtiin laboratoriohapotuksia, joissa testattiin palstoitulosuhteiden vaikutusta mäntyöljyn erottumiseen. Muuttujina olivat suopaöljyn sisältämä bikarbonaattivesi, sekoitusteho sekä hapotuslämpötila.

7.2 Laboratoriokokeissa käytetyt raaka-aineet

Laboratoriokokeissa käytettiin hiilidioksidivaiheessa esihapottunutta suopaöljyä, jota otettiin välireaktorin jälkeisen pumpun painepuolelta. Lignosulfonaatteihin liittyviin kokeisiin suopaöljy keräiltiin 28.7.2005–1.8.2005 välisenä aikana. Suopaöljyä otettiin kerran päivässä 10 l lämpärillinen, joka vietiin kylmiöön 4 °C lämpötilaan säilytykseen. Keräilyn jälkeen suopaöljynäytteet sekoitettiin keskenään 60 l saavissa homogeeniseksi suopaöljyksi, mistä 400 g näytteet laboratoriokokeita varten otettiin. Bikarbonaattivesi-, sekoitusteho- ja hapotuslämpötilakokeet tehtiin tuoreella, linjasta otetulla suopaöljyllä, koska tuloksia ei ollut tarpeen vertailla keskenään.

Laboratoriokokeissa testattiin viisi kaupallista lignosulfonaattinäytettä. Aineiden kuiva-ainepitoisuus määritettiin ennen laboratoriokokeita standardin SCAN-N 23:78 mukaisesti. Kuiva-aineiden perusteella laskettiin lignosulfonaattien annostusmäärät laboratoriokokeisiin.

7.3 Kokeiden suoritus

7.3.1 Lignosulfonaatteihin liittyvät kokeet

Laboratoriokeitot suoritettiin viiden näytteen sarjoissa. Jokaisen sarjan yhteydessä tehtiin yksi vertailukeitto suopaöljyn laaduntarkkailun vuoksi. Neljään muuhun näytteeseen lisättiin eri annostusmäärät lignosulfonaattia optimiannostuksen löytämiseksi. Ennen varsinaisia laboratorionkokeita tehtyjen koekeittojen perusteella annostusmääräksi valittiin 0 p-%, 0,025 p-%, 0,050 p-%, 0,075 p-% ja 0,100 p-% lignosulfonaattia suopaöljyn massasta.

Kun jokaisen lignosulfonaatin optimiannostus oli selvitetty, tehtiin kuuden näytteen sarja, missä vertailtiin eri lignosulfonaatteja keskenään. Sarjassa käytettiin tuoretta linjasta otettua suopaöljyä. Tuloksien perusteella valittiin tehdaskokeissa käytettävä lignosulfonaatti.

7.3.2 Palstoitusolosuhteisiin liittyvät kokeet

Lignosulfonaattikokeiden aikana bikarbonaattivedellä huomattiin olevan voimakas vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Myös sekoitustehon ja hapotuslämpötilan vaikutuksia mäntyöljyn erottumiseen haluttiin selvittää.

Vaikutusten selvittämiseksi tehtiin kolme sarjaa, joissa muuteltiin suopaöljyn sisältämän bikarbonaattiveden määrää, sekoittimen nopeutta ja hapotuslämpötilaa. Sarjan aikana muutettiin ainoastaan yhtä muuttujaa, eikä kokeissa käytetty lignosulfonaatteja.

7.4 Laboratorihapotuksen suoritus

Suopaöljyn hapotus laboratoriossa suoritettiin seuraavassa järjestyksessä:

1. Mittattiin 400 g suopaöljyä 2000 ml dekantteriin
2. Aloitettiin suopaöljyn sekoittaminen laboratoriosekoittimella ja lisättiin lignosulfonaatti, joka oli liuotettu 5ml:aan tislattua vettä.
3. Nostettiin suopaöljyn lämpötila 98 asteeseen ja sammutettiin keittolevy.

4. Lisättiin 15 g väkevää 98 %:sta rikkihappoa.
5. Jatkettiin sekoittamista kolmen minuutin ajan hapon lisäyksen jälkeen.
6. Kaadettiin seos 500 ml korkeaan mittalasiin. Kirjattiin ylös erottunut mäntyöljymäärä ensimmäisten 12 minuutin ajan joka toinen minuutti, sekä lisäksi 15 ja 20 minuutin kuluttua seoksen kaatamisesta.

7.4.1 Sekoitus

Suopaöljyä sekoitettiin laboratoriosekoittimeen kiinnitetyllä lapasekoittimella, jonka halkaisija oli 4 cm. Sekoitusnopeus oli noin 100 kierrosta minuutissa. Sekoitus tulisi pitää mahdollisimman pienellä teholla, jolloin suopaa vain hämmennetään lämmönsiirron edistämiseksi.

7.4.2 Lämmittäminen

Suopaöljyn lämmittämiseen käytettiin termostaatilla varustettua keittolevyä, jonka oikea lämpötila-alue haettiin ennen varsinaisia kokeita. Keittolevy varaa paljon lämpöä, jolloin liian korkea lämpötila aiheuttaa helposti suopaöljyn liiallisen lämpenemisen hapotuksen jälkeen. Tämän vuoksi lämmitys sammutettiin aina ennen hapon lisäystä. Keittoastia peitettiin foliolla lämpenemisen nopeuttamiseksi ja roiskeiden estämiseksi.

7.4.3 Hapon lisäys

Suopaöljyn hapotukseen käytettiin 15 g Merckin väkevää 95–97 % analyysilaatuista rikkihappoa. Happo lisättiin suopaöljyn sekaan 25 ml dekanterista hyvin hitaasti kaataen. Lisäyksen aikana suopaöljyn lämpötila kohoaa yli 100 °C:n ja se alkaa kiehua. Tämän vuoksi sekoitusta jatketaan noin kolme minuuttia, ennen kuin seos kaadetaan mittalasiin erottumaan.

Rikkihapon annostus laskettiin taulukossa 4 esitetystä rikkihaponkulutuksesta, johon lisättiin noin 5 % ylimäärä riittävän hapotuksen varmistamiseksi. Emäveden pH:n oli noin kolme kokeiden aikana.

8 LABORATORIOKOKOKEIDEN TULOKSET

8.1 Lignosulfonaattikokeiden suopaöljyn laatu

Suovan keräilyä edeltävänä aikana käytetyn hakkeen kuusi-mänty suhde oli 1:1. Näytteenoton aikana mäntyöljysaanto oli keskimäärin 18,8 p-% suopaöljyn massasta, joten erottuminen oli varsin heikkoa. Erottumatta jäänyt mäntyöljy päätyi emäveden ja ligniinin mukana soodakattilaan poltettavaksi.

8.1.1 Analyysitulokset

Lignosulfonaattikokeissa käytetystä suopaöljystä teetettiin analyysi, jonka tulokset on esitetty taulukossa 4. Rikkihaponkulutus on laskettu 100 %:n rikkihapon kulutuksena titrattaessa näyte pH arvoon 3.

Taulukko 4. Suopaöljynäytteen analyysitulokset.

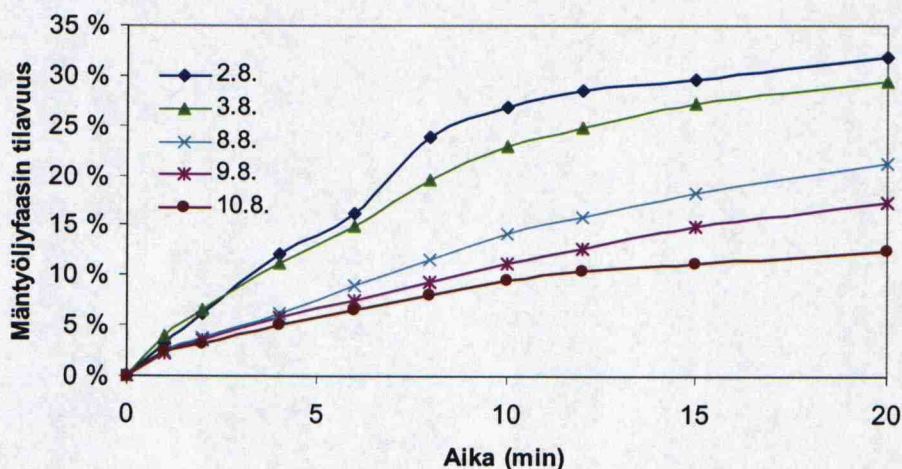
Analyysi	1.Suopanäyte	Menetelmä
Rikkihappokulutus, g H ₂ SO ₄ /kg	34,1	LL 073:99
Kuiva-aine, p-%	44,4	PCTM 11
Mäntyöljypitoisuus, p-%	40,5	PCTM 7
Rasvahapot, % mäntyöljystä	54,8	LL 100:03
Hartsihapot, % mäntyöljystä	38,8	LL 100:03
Neutraaliaineet, % mäntyöljystä	6,4	LL 100:03
Vesifaasin tilavuus, t-%	23,0	LL 095:97
Ligniini, p-%	0,2	PCTM 8
Kuitu, Lika, p-%	0,1	PCTM 8
Ca, g/kg	1,2	AAS

Verrattaessa analyysituloksia taulukossa 1 esitettyihin suovan laatukriteereihin, käy ilmi, että suopa on ligniinin osalta varsin hyvälaatuista. Sen sijaan poikkeavia arvoja ovat korkea vesifaasin tilavuus ja kalsiumpitoisuus, sekä pieni mäntyöljyn määrä.

Vesifaasin tilavuus kertoo vapaasti linkoamalla eroavan nesteen osuuden suopaöljystä. Korkea arvo kertoo siitä, että bikarbonaattiveden erotus suopaöljysäiliössä on ollut puutteellista. Mäntyöljykeittämölle menevä bikarbonaattivesi huonontaa mäntyöljyn erottumista, sekä kasvattaa rikkihapon kulutusta. Ylimääräinen bikarbonaattivesi laimentaa suopaöljyä ja laskee mäntyöljypitoisuutta, kuiva-ainetta ja rikkihaponkulutusta.

8.1.2 Suopaöljyn säilyminen

Laboratoriokokeissa käytetyn suopaöljyn koostumus muuttui kokeiden aikana joko säilytyksen tai sekoituksen johdosta. Kuvassa 17 on esitetty eri päivinä tehtyjen vertailukeittojen erottumiskäyrät. Mäntyöljyn erottuminen vertailukeitossa on hidastanut alle puoleen lignosulfonaattikokeiden aikana.



Kuva 17. Vertailukeittojen selkeytymiskäyrät lignosulfonaattikokeiden aikana eri päivinä.

Kaikki vertailukeitot suoritettiin täsmälleen samalla tavalla, joten vertailukeittojen erottumiskäyrät tulisivat olla samanlaisia. Ainut mahdollinen syy erotuksen huonontumiseen on kokeissa käytetyn suopaöljyn muuttuminen.

Suopaöljyn muuttumisesta johtuen eri päivinä suoritettujen kokeiden tuloksia ei voida vertailla keskenään. Eri lignosulfonaattien optimiannostuksien tuloksia

voidaan kuitenkin pitää luotettavina, koska koko sarjan suopaöljynäytteet otettiin saavista samaan aikaan.

8.2 Lignosulfonaattien optimiannostus

Laboratoriokokeissa seurattiin ligniini- ja mäntyöljyfaasin rajapinnan muuttumista mittalasissa erottumisen edistyessä. Tästä saatiin laskettua mäntyöljyn tilavuusosuus erottumisajan funktiona. Tuloksia ei muutettu massaosuudeksi, koska varsinkin ligniinifaasin tiheyttä oli vaikea arvioida. Osa ligniinistä jäi mäntyöljyn ja osa emäveden sekaan.

8.2.1 Annostusmäärien vaikutus mäntyöljysaantoon

Kaikki lignosulfonaatit nopeuttivat mäntyöljyn erottumista ja paransivat mäntyöljysaantoa, mutta parhaat annostusmäärät vaihtelivat huomattavasti eri aineiden kesken. Suurin vaikutus lignosulfonaateilla on heti erottumisen alkuvaiheessa, jolloin mäntyöljy erottui parhaimmillaan jopa kaksi kertaa nopeammin vertailukeittoon nähden. Mäntyöljyn erottumiskäyrät eri annostuksilla on esitetty liitteessä 1.

Erotuskäyristä nähdään selvästi, että kullakin lignosulfonaatilla on tietty optimiannostus. Liian pienellä annostusmäärällä nopeuttava vaikutus jäi varsin pieneksi, kun taas liian suurella annostuksella mäntyöljyn erottuminen estyi täysin.

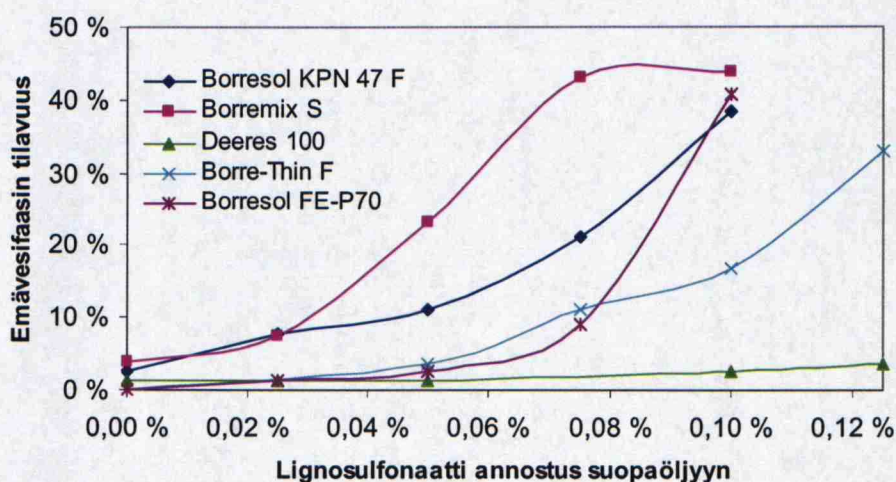
Mielenkiintoista on myös huomata, että lähes kaikissa kokeissa lignosulfonaatin optimiannostuksella mäntyöljyfaasin tilavuus oli noin 37 %. Ainoastaan lignosulfonaatilla Deeres 100 tehdyissä kokeissa ei saavutettu optimiannostusta ja mäntyöljyä erottui huomattavasti muita kokeita vähemmän.

Lignosulfonaatin optimiannostus eri aineilla vaihteli välillä 0,05 p-% - 0,125 p-% suopaöljyn massasta. Määrä on varsin pieni verrattuna aikaisempiin kokeisiin. Wong et al (1981) käytti kokeissaan noin 0,5 p-% annostusta ja Ahlgren (1998)

kokeili 0,5-2 p-% annostusta suovan massasta, mutta näissä kokeissa käytettiin raakasuopaa, jota ei oltu esihapotettu hiilidioksidilla.

8.2.2 Annostuksen vaikutus emäveden määrään

Lignosulfonaateilla oli selkeä vaikutus kirkkaan emävesifaasin erottumiseen. Emäveden erottumisnopeus ja 20 minuutissa erottunut määrä kasvoivat suoraan lignosulfonaatin annostuksen funktiona kaikilla käytetyillä lignosulfonaateilla kuvan 18 mukaisesti.



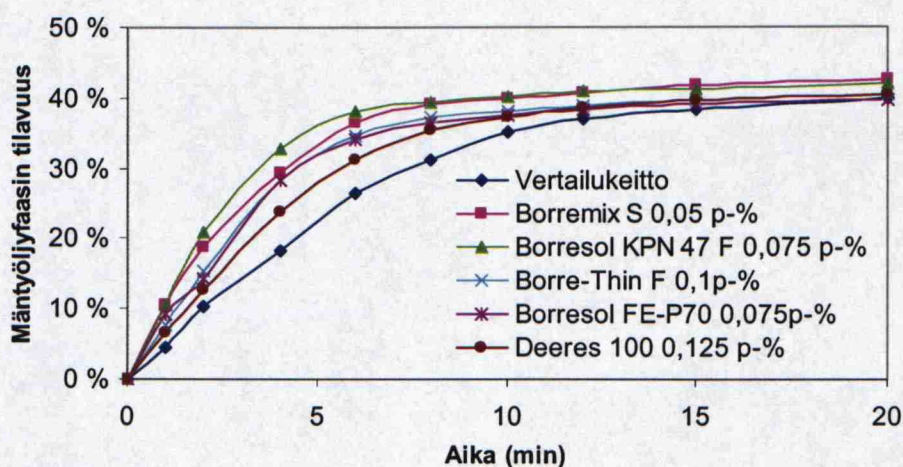
Kuva 18. Lignosulfonaattiannostuksen vaikutus emäveden erottumiseen 20 min aikana.

Korrelaatio lisätyn lignosulfonaatin ja erottuvan emäveden välillä on niin selvä, että on syytä epäillä lignosulfonaattien vaikutuksen perustuvan jollain tavalla veden erottamiseen joko ligniinistä tai mäntyöljystä. Paras mäntyöljysaanto saatiin silloin, kun noin puolet emävedestä erosi omaksi faasikseen ja loput jäi ligniinifaasin sekaan.

Liian suurella annostuksella mittalasiin muodostui vain kaksi faasia: kirkas emävesi- ja ligniinifaasi. Emävesifaasi oli todella suuri ja se erottui lähes välittömästi. Sen sijaan ligniinifaasi täytti emävesifaasin yläpuolisen osan lähes kokonaan ja mäntyöljyä ei erottunut lainkaan.

8.3 Lignosulfonaatin valinta tehdaskokeisiin

Koska suopaöljyn käyttäytyminen muuttui annostuskokeiden aikana, eivät tulokset eri aineiden välillä olleet vertailukelpoisia, tehtiin sarja kokeita suoraan linjasta otetulla tuoreella suopaöljyllä. Sarjassa oli mukana vertailukeitto, sekä kaikki viisi lignosulfonaattia optimiannostuksin. Mäntyöljyn erottumiskäyrät on esitetty kuvassa 19. Lisäksi samasta kokeesta piirretyt faasien erottumista kuvaavat diagrammit on esitetty liitteessä 2.



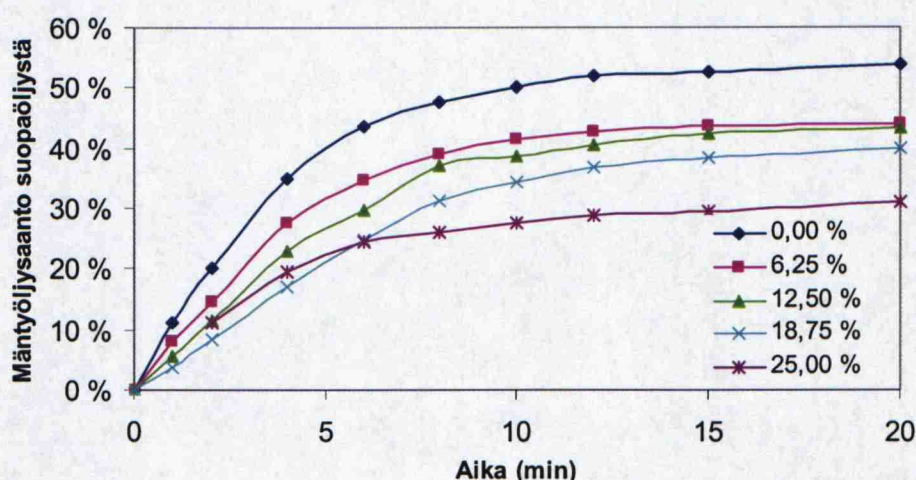
Kuva 19. Lignosulfonaattien vaikutus mäntyöljyn erottumiseen optimiannostuksilla.

Tuloksien perusteella parhaaseen mäntyöljyn erottumiseen päästään käyttämällä lignosulfonaatti "Borresol KPN 47 F" annostuksella 0,075 p-% suopaöljyn massasta. Muihin lignosulfonaatteihin verrattuna myös kirkkaan emäveden erottuminen oli tehokkainta ja ligniinifaasin osuus pienin.

Kaikki lignosulfonaatit nopeuttavat mäntyöljyn erottumista etenkin ensimmäisten minuuttien aikana. Mikäli aika on rajoittava tekijä mäntyöljyn erottumiselle HDS-erottimessa, lignosulfonaattien avulla voidaan saavuttaa huomattava parannus mäntyöljysaantoon. Nopeuttamisen lisäksi parhaat lignosulfonaatit kasvattivat 20 minuutin aikana saatavaa mäntyöljysaantoa noin 5 t-%.

8.4 Bikarbonaattiveden vaikutus mäntyöljysaantoon

Laboratoriokokeiden aikana huomattiin, että suopaöljyn mukana oleva bikarbonaattivesi heikentää mäntyöljyn erottumista huomattavasti. Asian todentamiseksi suoritettiin koesarja, jossa suopaöljyn sekaan lisättiin eri määrä bikarbonaattivettä. Bikarbonaattiveden vaikutus mäntyöljysaantoon on esitetty kuvassa 20. Mäntyöljysaanto on laskettu nimenomaan suopaöljyn tilavuudesta, eikä kokonaistilavuudesta, missä on mukana bikarbonaattivesi.



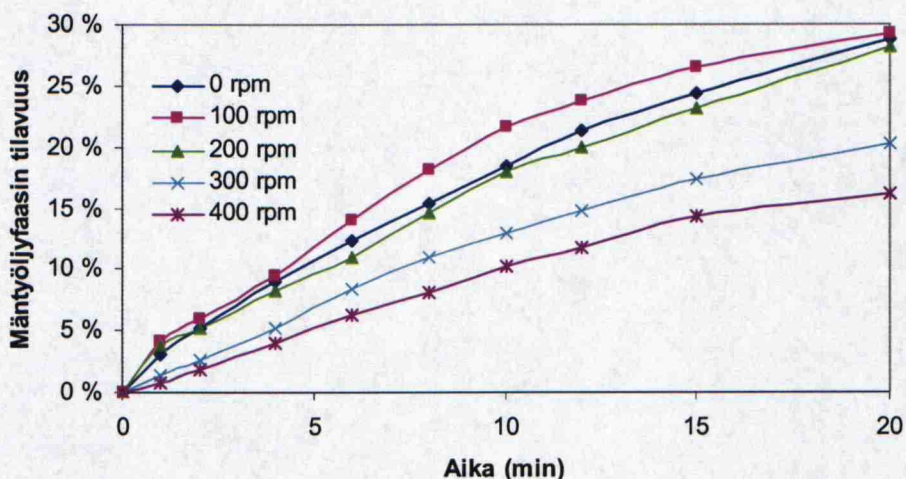
Kuva 20. Suopaöljyyn lisätyn bikarbonaattiveden vaikutus mäntyöljyn erottumiseen.

Bikarbonaattivedellä on hyvin voimakas vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Noin 25 p-% bikarbonaattivesipitoisuus pienentää suopaöljystä saatavaa mäntyöljysaantoa noin 40 %. Tämän lisäksi bikarbonaattivesi kasvattaa prosessivirtoja ja laimentaa suopaöljyä laskien mäntyöljysaantoa vieläkin pienemmäksi.

8.5 Sekoitustehon vaikutus mäntyöljysaantoon

Sekoituksen huomattiin myös vaikuttavan mäntyöljyn erottumiseen laboratoriahapotuksissa. Sekoitustehon vaikutus todennettiin tekemällä sarja koehapotuksia eri sekoittimen kierrosnopeuksilla. Sekoittimena käytettiin 45°

kulmassa olevaan lapasekoitinta, jonka halkaisija oli 4 cm. Erottumiskäyrät on esitetty kuvassa 21.

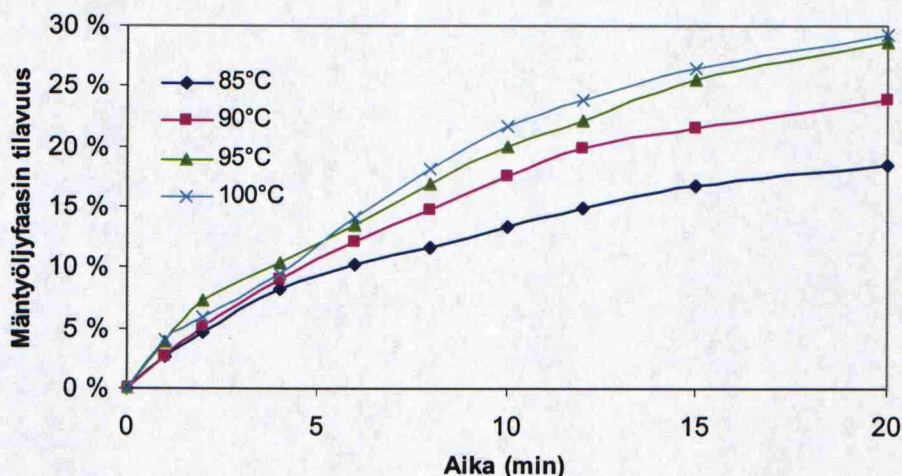


Kuva 21. Sekoitusnopeuden vaikutus mäntyöljyn erottumiseen.

Sekoitusteholla on selvä vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Liian nopea sekoitus sekoittaa ligniinin ja mäntyöljyn todella pieniksi pisaroiksi emäveden sekaan, jolloin erottuminen heikentyy. Liian alhainen sekoitus sen sijaan heikentää hapotuksen onnistumista, jolloin mäntyöljyn erottuminen myös huononee.

8.6 Hapotuslämpötilan vaikutus mäntyöljyisaantoon

Hapotuslämpötilan vaikutusta mäntyöljyn erottumiseen selvitettiin laboratoriahapotuksien avulla. Tulokset on esitetty kuvassa 22.



Kuva 22. Hapotuslämpötilan vaikutus mäntyöljyn erottumiseen.

Optimaalinen hapotuslämpötila on lähellä suopaöljyn kiehumispistettä. Jo kymmenen asteen pudotus heikentää mäntyöljyn erottumista huomattavasti. Heikentyminen johtuu todennäköisesti osittain myös siitä, että alhaisemmassa lämpötilassa liuoksen viskositeetti nousee, jolloin mäntyöljyn erottuminen ligniinifaasista ja emävedestä hidastuu.

8.7 Yhteenveto laboriokokeiden tuloksista

Laboriokokeiden perusteella kaikki lignosulfonaatit parantavat mäntyöljyn erottumista, mutta optimiannostus vaihtelee eri aineiden välillä. Liian suuri annostus estää mäntyöljyn erottumisen täysin, jolloin lisäaineesta on pelkästään haittaa.

Lignosulfonaatit parantavat mäntyöljyn erottumista, mutta sitäkin selkeämmin ne vaikuttavat kirkkaan emävesifaasin erottumiseen. Optimiannostuksella noin puolet suopaöljyn sisältämästä emävedestä eroaa ja toinen puoli jää ligniinifaasin sekaan.

Laboriokokeiden tuloksien perusteella tehdaskokeisiin valittiin lignosulfonaatti "Borresol KPN 47 F". Lisäaine paransi mäntyöljyn erottumista ensimmäisten minuuttien aikana huomattavasti. Optimiannostus laboriokokeiden mukaan oli 0,075 % suopaöljyn massasta.

Myös hapotusolosuhteet ja suopaöljyn sisältämä bikarbonaattivesi vaikuttavat voimakkaasti mäntyöljyn erottumiseen. Hapotuslämpötilan tulisi olla lähellä kiehumispistettä, sekoitustehon varsin matala ja suopaöljyn bikarbonaattivesipitoisuuden mahdollisimman matala. Lisäksi suovan pitkäaikainen varastointi ja suopaöljyyn suora höyrykuumentimista tuleva vesi saattavat heikentää erottumista.

9 TEHDASKOKEET

9.1 Koeohjelma

Tehdaskokeiden tarkoituksena oli selvittää lignosulfonaatin vaikutuksia palstoitusprosessiin. Tehtaalla oli käytössä kappaleessa 2.3 esitetty kaksivaiheinen mäntyöljyn palstoitusprosessi. Alun perin kokeiden oli suunniteltu kestävän kuusi viikkoa, mutta ne typistyivät kaksiviikkoiseksi huonon suopatilanteen vuoksi. Suovan riittämättömyyden vuoksi koeajot lignosulfonaatin eri annostusmäärillä jäivät tekemättä ja annostuksena käytettiin laboratoriokokeiden optimiannostusta 0,075 %.

Tehdaskokeet suoritettiin 7-19.9.2005 välisenä aikana kolmessa neljän päivän jaksossa. Ensimmäinen jakson aikana haettiin referenssitaso, toisessa jaksossa suopaöljypumpun painepuolelle annosteltiin lignosulfonaattia ja kolmannessa jaksossa mukaan lisättiin vielä emäveden kierrätys ligniinipatjaan. Jaksojen kuvaukset on esitetty alla.

1. Vertailujakso: ei lignosulfonaattia eikä emäveden kierrätystä ligniinipatjaan.
2. Annostelujakso: 0,075 p-% lignosulfonaattia suopaöljyn sekaan, ei emäveden kierrätystä ligniinipatjaan.
3. Kierrätysjakso: 0,075 p-% lignosulfonaattia suopaöljyn sekaan ja emäveden kierrätys ligniinipatjaan 25 minuutin välein 120 sekunnin ajan 8 l/s.

Koeajojen aikana suopaöljyn syöttö HDS:ään pidettiin vakioarvossa 2 kg/s. Rikkihappoa syötettiin loppuhapotukseen koko koeajojen ajan 43 g H_2SO_4 /kg suopaa, jolloin emäveden pH oli noin 2,5. HDS:ää ajettiin pitämällä öljy-ligniinifaasin rajapinta vakiotasossa emäveden poistoa säätämällä, jolloin kaikki erottuva mäntyöljy poistettiin keittimen pinnalta ylivuotoputkien kautta mäntyöljyn varastosäiliöön.

Jokaisen jakson alussa ajon annettiin stabiloitua kaksi päivää. Tämän jälkeen mäntyöljykeittimen ajoa seurattiin tarkasti yhden vuorokauden ajan, jolloin kerättiin tietoa hiilidioksidin kulutuksesta, mäntyöljyn saannosta ja emäveden tiheydestä. Seurattavan vuorokauden molemmin puolin otettiin näytteet raakasuovasta, suopaöljystä ja emävedestä raaka-aineen ja keittimen toiminnan analysoimista varten. Lisäksi suopaöljynäytteistä tehtiin koehapotukset laboratoriossa.

9.2 Tulokset

9.2.1 Raakasuovan koostumus

Raakasuovan laatua seurattiin suopa-analyysien ja hiilidioksidin kulutuksen avulla. Suovan esipalstoituksessa käytetyn hiilidioksidin määrä kertoo suovan mukana tulevan mustalipeän määrästä. Laboratorioanalyysien tulokset raakasuovasta on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Raakasuopanäytteiden analyysitulokset.

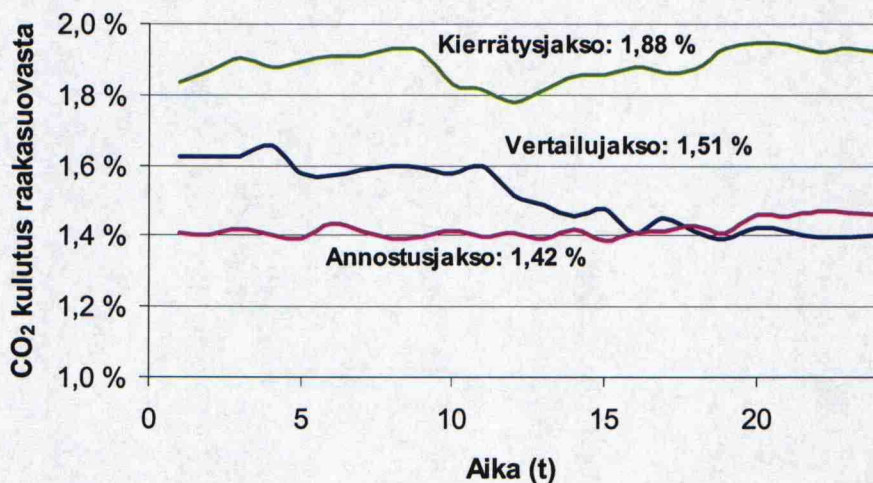
Analyysi	Vertailu-jakso	Annostus-jakso	Kierrätys-jakso	Menetelmä
Rikkihappokulutus, g H ₂ SO ₄ /kg	95,6	98,4	96,8	LL 073:99
Kuiva-aine, p-%	60,4	61,0	59,1	PCTM 11
Mäntyöljypitoisuus, p-%	52,7	53,4	52,1	PCTM 7
Rasvahapot, %	46	46	47	LL 100:03
Hartsihapot, %	42	41	41	LL 100:03
Neutraaliaineet, %	12	13	12	LL 100:03
Vesifaasin tilavuus, t-%	14,5	12,4	15,7	LL 095:97
Ligniini, p-%	1,0	0,6	0,3	PCTM 8
Kuitu, lika, p-%	0,5	0,6	1,2	PCTM 8
Ca, g/kg	2,5	2,5	2,4	AAS

Tuloksista nähdään, että raakasuovan laatu on pysynyt varsin tasaisena koeajojen aikana. Mäntyöljypitoisuus on ollut korkeimmillaan annostusjakson aikana,

jolloin vesifaasin tilavuus, eli mustalipeän määrä on ollut alhaisimmillaan. Mustalipeäpitoisuudesta riippumatta ligniinipitoisuus on laskenut koeajojen aikana, kun taas kuitupitoisuus on kasvanut. Kalsiumpitoisuus on pysynyt varsin korkealla tasolla suositusarvoihin nähden. Mäntyöljyn pitäisi olla koostumuksensa perusteella varsin hyvin erottuvaa, koska neutraaliaineiden määrä on pieni.

9.2.2 Hiilidioksidin kulutus

Myös hiilidioksidin kulutuksesta näkyy suovan sisältämän mustalipeän määrä. Suurin osa hiilidioksidista kuluu mustalipeän neutraloimiseen ja mustalipeän määrän kasvaessa myös hiilidioksidin kulutus kasvaa. Hiilidioksidin kulutus koeajojaksojen aikana on esitetty kuvassa 23.



Kuva 23. Hetkellinen ja vuorokauden keskimääräinen hiilidioksidin kulutus suovan massasta.

Annostusjaksolla suovan mukana on ollut vähiten mustalipeää. Kierrätysjaksolla suovan mukana tulleen mustalipeän määrä on kasvanut ja esipalstoitukseen on kulunut noin kolmasosa enemmän hiilidioksidia. Vertailujakson aikana hiilidioksidin kulutus on laskenut annostusjakson tasolle, mikä kertoo suovan laadun parantumisesta jakson aikana.

9.2.3 Suopaöljyn koostumus

Koeajojen aikana suopaöljyn laatua tarkkailtiin laboratorioanalyysien avulla. Tuloksien avulla pystyttiin seuraamaan hiilidioksidivaiheen toimintaa ja bikarbonaattiveden erotuksen tehokkuutta. Analyysitulokset suopaöljyille on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Suopaöljynäytteiden analyysitulokset.

Analyysi	Vertailu-jakso	Annostus-jakso	Kierrätys-jakso	Menetelmä
Rikkihappokulutus, g H ₂ SO ₄ /kg	36,8	37,3	33,8	LL 073:99
Kuiva-aine, p-%	50,5	55,3	46,8	PCTM 11
Mäntyöljypitoisuus, p-%	47,1	51,6	41,4	PCTM 7
Rasvahapot, %	46	46	45	LL 100:03
Hartsihapot, %	42	41	42	LL 100:03
Neutraaliaineet, %	12	13	13	LL 100:03
Vesifaasin tilavuus, t-%	21,7	14,4	29,9	LL 095:97
Ligniini, p-%	0,3	0,1	0,2	PCTM 8
Kuitu, lika, p-%	0,3	0,6	0,5	PCTM 8
Ca, g/kg	1,4	1,6	1,3	AAS

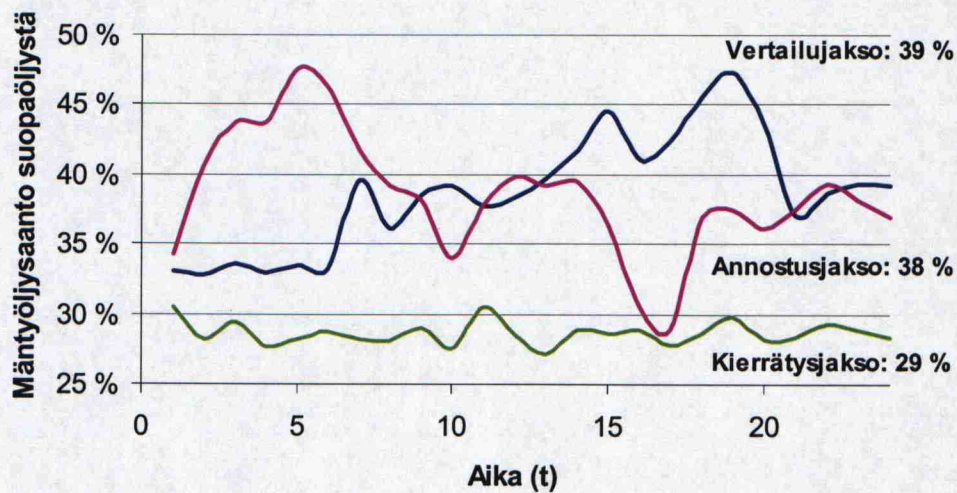
Analyysituloksista nähdään selvästi bikarbonaattiveden erotuksen toimivuus suopaöljysäiliössä. Kierrätysjaksolla vapaasti erottuvan vesifaasin tilavuus on yli kaksinkertainen annostusjaksoon verrattuna, mikä kertoo suopaöljyn sisältämän bikarbonaattiveden määrästä. Kun bikarbonaattiveden osuus suopaöljyssä kasvaa, niin samalla mäntyöljypitoisuus, kuiva-ainepitoisuus ja rikkihaponkulutus laskevat. Bikarbonaattiveden pinta suopaöljysäiliössä oli noussut liian korkealle koeajojen edetessä. Koeajojen loppupuolella suopaöljysäiliö on ollut lähes täynnä bikarbonaattivettä ja osa on mennyt suopaöljyn mukana loppuhapotukseen.

Koeajojen aikana myös kuitu- ja ligniinipitoisuudet ovat muuttuneet varsin voimakkaasti. Ligniinipitoisuus on laskenut ja kuitupitoisuus on noussut, minkä

on todettu heikentävän mäntyöljyn erottumista (Ahlgren 1998). Vaikka pitoisuudet ovatkin varsin pieniä, saattaa niillä on vaikutusta tuloksiin.

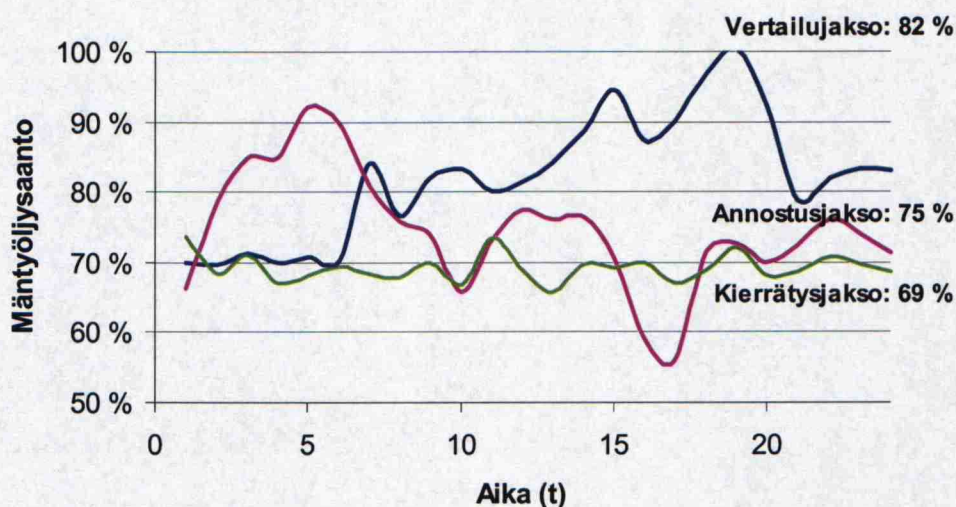
9.2.4 Mäntyöljysaanto

Tehdaskokeiden aikana mitattu mäntyöljysaanto heitteli jonkin verran emäveden poiston säätämisen johdosta. Vuorokauden keskimääräinen saanto edustaa kuitenkin pitkän aikavälin tilannetta. Mäntyöljysaannot suopaöljyn massasta koejakson aikana on esitetty kuvassa 24.



Kuva 24. Hetkellinen ja vuorokauden keskimääräinen mäntyöljysaanto suopaöljyn massasta koeajojaksojen aikana.

Suopaöljyn mäntyöljypitoisuus vaihteli jaksojen välillä. Mäntyöljysaanto suopaöljyn sisältämästä mäntyöljystä on esitetty kuvassa 25 ja se kertoo todellisen erotustehokkuuden.



Kuva 25. Hetkellinen ja vuorokauden keskimääräinen mäntyöljysaanto suopaöljyn sisältämästä mäntyöljystä.

Tehokkainta erotus oli vertailujaksolla, jolloin päästiin keskimäärin yli 80 % erotustehokkuuteen. Annostusjaksolla saanto putosi 75:een % ja kierrätysjaksolla edelleen 69:ään %. Lignosulfonaatilla ei ollut näissä kokeissa ainakaan parantavaa vaikutusta.

Mäntyöljysaannon aleneminen koeajojen aikana voi johtua suopaöljyn laadun huonontumisesta. Koeajon aikana kuitupitoisuus on noussut, kun taas ligniinipitoisuus on laskenut. Ahlgrenin (1998) mukaan juuri ligniini/kuitu suhteen aleneminen heikentää mäntyöljyn erottumista.

9.2.5 Rikkihapon kulutus

Rikkihapon kulutus tuotettua mäntyöljytonnia kohden eri jaksojen aikana on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Rikkihapon kulutus tuotettua mäntyöljytonnia kohden.

	Vertailu- jakso	Annostus- jakso	Kierrätys- jakso
kg H ₂ SO ₄ /t mäntyöljyä	200	210	294

Rikkihapon kulutus kertoo erotuksen tehokkuudesta ja palstoitusprosessin toimivuudesta. Vertailu- ja annostusjaksolla kulutus on ollut varsin optimaalisella tasolla. Mäntyöljysaannon romahtaminen kierrätysjaksolla näkyy suoraan myös rikkihapon kulutuksessa.

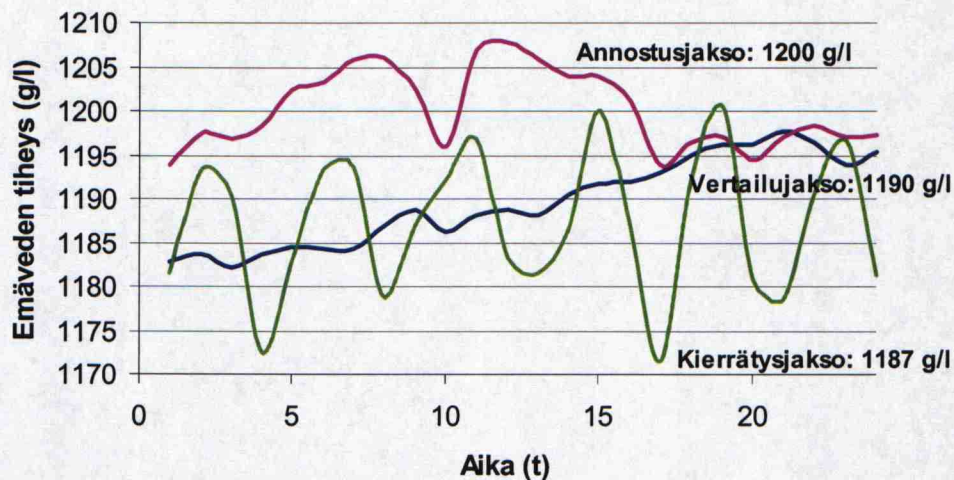
9.2.6 Emäveden koostumus

Emäveden koostumus määritettiin laboratorioanalyysien avulla. Lisäksi emäveden tiheyttä mitattiin koeajojen aikana sen sisältämän mäntyöljyn tarkkailemiseksi. Laboratorioanalyysien tulokset on esitetty kuvassa 8.

Taulukko 8. Emävesinäytteiden analyysitulokset.

Analyysi	Vertailu-jakso	Annostus-jakso	Kierrätys-jakso	Menetelmä
Mäntyöljypitoisuus, p-%	23,5	24,4	31,7	PCTM 7
Ligniini, p-%	0,4	0,3	0,3	PCTM 8
Kuitu, lika, p-%	0,4	0,5	0,3	PCTM 8
Ca, g/kg	1,9	2,7	1,6	AAS

Tuloksien perusteella voidaan todeta, että eniten mäntyöljyä menetettiin kierrätysjakson aikana, jolloin emäveden mäntyöljypitoisuus oli yli 30 %. Samaan johtopäätökseen päästään myös emäveden tiheyksien perusteella, jotka on esitetty kuvassa 26. Ligniini, kuitu ja kalsiumpitoisuudet ovat pysyneet varsin tasaisena jaksojen aikana. Kipsiä keittimessä on reilusti ylitse taulukossa 1 esitettyjen suositusrajojen.



Kuva 26. Hetkellinen ja vuorokauden keskimääräinen emäveden tiheys koeajojaksojen aikana.

Emäveden tiheyden mukaan vähiten mäntyöljyä on menetetty annostusjakson aikana, jolloin emäveden tiheys on ollut keskimäärin 1200 g/l. Vertailujakson aikana emäveden tiheys on noussut samoihin lukemiin, joten ei voida varmuudella sanoa, onko lignosulfonaatti vaikuttanut emäveden mäntyöljyn erottumiseen.

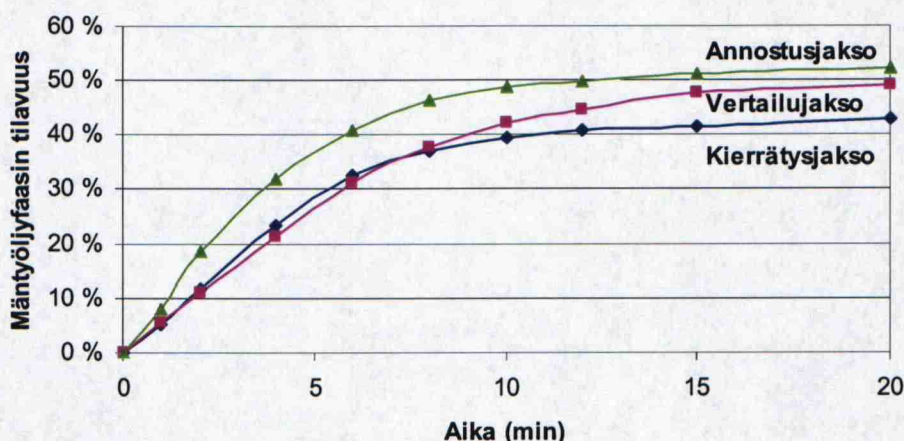
Kierrätysjakson aikana emäveden tiheys on vaihdellut varsin paljon, mikä kertoo ajoittain emäveden mukana menetetyn mäntyöljyn määrästä. Emäveden pumppaus ligniiniapatjaan aiheuttaa HDS:än alaosaan noin kahdeksankertaisen virtausnopeuden. Kierrätyksen aikana virtausnopeus ligniinifaasista erottimen pohjalle on niin suuri, että myös mäntyöljyä päätyy emäveden mukaan.

Emäveden kierrättäminen ligniinifaasiin silloin tällöin suurella virtausnopeudella ei todennäköisesti ole kannattavaa. Mikäli ligniiniapatjaa halutaan laimentaa, saattaisi jatkuva laimentaminen pienellä virtauksella olla parempi vaihtoehto, jolloin turha pulssitus ei häiritsisi virtausprofiileja.

9.2.7 Laboratoriohapotukset

Jokaisen jakson aikana suopaöljystä tehtiin hapotus teoreettisen tason ja suovan laadun tarkkailemiseksi. Hapotus suoritettiin samalla tavalla, kuin

laboratoriokokeissa. Mäntyöljyn erottumiskäyrät eri jaksojen aikana on esitetty kuvassa 27.



Kuva 27. Mäntyöljyn erottuminen laboratoriohapotuksissa tehdaskokeiden aikana.

Laboratoriossa suoritetuissa koehapotuksissa saatiin eroamaan lähes kaikki suopaöljyn sisältämä mäntyöljy 20:ssä minuutissa. Lignosulfonaatin vaikutus näkyy vertailtaessa annostus- ja vertailujakson erotuskäyriä: annostusjaksolla erottuminen tapahtuu nopeammin.

Kierrätys- ja annostusjaksolla erottumisen pitäisi olla identtistä, mikäli suovan laatu olisi pysynyt samana. Molemmissa tapauksissa lignosulfonaatin annostus on ollut 0,075 % suopaöljyn massasta, eikä emäveden kierrätys vaikuta suopaöljyn laatuun. Myös tästä voidaan päätellä, että suopaöljyn laatu on heikentynyt koeajon aikana.

9.3 Yhteenveto tehdaskokeista

Tehdaskokeet jouduttiin tekemään poikkeuksellisissa olosuhteissa. Kokeissa käytetty suopa oli peräisin vanhoista hakkeista, eikä sitä riittänyt pidempiin koeajoihin. Suovan loppuminen heikensi myös sen laatua koeajojen loppuvaiheessa, joten vertailua jaksojen välillä on vaikea suorittaa.

Näissä olosuhteissa tehdyissä kokeissa lignosulfonaatin käytöllä ei todettu olevan parantavia vaikutuksia mäntyöljyn erottumiseen. Ongelmat johtuvat todennäköisesti jostain muusta, kuin liian lyhyestä viiveajasta. Lignosulfonaatin nopeuttavalla vaikutuksella ei siten saavuteta parempaa saantoa.

Emäveden kierrättäminen ligniinipatjaan lisäsi emäveden mukana polttoon menevän mäntyöljyn määrää. Kierrättämistä ei voi suositella, mikäli mäntyöljyn erottumisessa on ongelmia.

Laboratorioanalyysien perusteella suopaöljyn sisältämän bikarbonaattiveden määrä on kasvanut varsinkin koeajon loppuvaiheessa. Koeajojen loputtua suopaöljysäiliö oli lähes täynnä bikarbonaattivettä ja sillä saattaa olla suuri merkitys mäntyöljyn erottumisen tehokkuuteen. Suopaöljysäiliön faasirajaa pitäisi pystyä mittaamaan, koska muuten bikarbonaattiveden poistaminen on varsin vaikeaa.

10 YHTEENVETO

Kirjallisuudessa mäntyöljyn huonoa erottumista on syytetty lähinnä korkean ligniini- ja kuitupitoisuuden avulla. Ongelman pienentämiseksi on testattu erilaisia pinta-aktiivisia aineita, joiden on todettu parantavan mäntyöljyn erottumista. Esimerkiksi lignosulfonaattien erottumista nopeuttavan vaikutuksen on arveltu perustuvan öljy-ligniini-emävesiemulsion purkamiseen tai ligniinin flokkaamiseen.

Aikaisemmissa lignosulfonaattikokeissa eräät lignosulfonaatit ovat nopeuttaneet mäntyöljyn erottumista jopa kymmenkertaiseksi, kun taas toiset lignosulfonaatit ovat huonontaneet erottumista. Perusteellisia tutkimuksia lignosulfonaattien toiminnasta ei ole tehty eikä teollisessa käytössä olevista sovelluksista ole julkaisuja.

Tässä työssä tutkittiin viiden kaupallisen lignosulfonaatin vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Laboratoriohapotuksissa parhaiten toimivaksi lignosulfonaatiksi osoittautui "Borresol KPN 47 F" 0,075 p-% annostuksella suopaöljyn massasta. Kaikki lignosulfonaatit nopeuttivat mäntyöljyn erottumista, mutta annostusmäärät vaihtelivat huomattavasti eri lisäaineiden välillä. Mäntyöljyn erottumista selvemmin lignosulfonaatit vaikuttivat emäveden erottumiseen.

Laboratoriohapotusten perusteella suopaöljyn sisältämä bikarbonaattivesi, hapotuslämpötila ja sekoitusteho vaikuttavat voimakkaasti mäntyöljyn erottumiseen. Näiden tekijöiden saattaminen optimaaliselle tasolle mäntyöljyn loppuhapotuksessa voisi olla ratkaisu mäntyöljyn erottumiseen liittyviin ongelmiin monella tehtaalla.

Tehdaskokeissa lignosulfonaattien avulla ei pystytty parantamaan mäntyöljyn erottumista, vaikka laboratoriossa lignosulfonaatit nopeuttivat mäntyöljyn erottumista selvästi. Tästä päätellen ongelmat mäntyöljyn erotuksessa eivät johdu liian lyhyestä viiveajasta HDS:ssä.

Tehdaskokeiden aikana suopaöljystä tehdyissä laboratoriahapotuksissa mäntyöljy erosi todella nopeasti. Sen sijaan mäntyöljykeittämöltä hapon lisäyksen jälkeen ennen HDS:ää otetussa näytteessä erottuminen oli todella hidasta. Tästä voidaan päätellä, että ongelmat mäntyöljyn erotuksessa aiheutuivat loppuhapotuksessa. Mahdollisia syitä voivat olla alhainen hapotuslämpötila, korkea sekoitusteho tai suorahöyrykuumentimista tuleva vesi.

10.1 Jatkotutkimusehdotukset

Lignosulfonaatteilla tehtävät tehdaskokeet täytyisi uusida, kun suopaa alkaa jälleen kertyä ja sen laatu palautuu normaaliksi. Pidemmällä koeajojaksolla voisi nähdä paremmin lisäaineen vaikutukset. Koeajoissa olisi hyvä tutkia eri annostusmääriä, sekä annostuspaikan vaikutusta mäntyöljysaantoon. Toisena annostuspaikkana voisi kokeilla välireaktorin jälkeisen pumpun imupuolta.

Hapotuslämpötilan korottamisen vaikutusta tulisi myös kokeilla. Tällä hetkellä hapotus tapahtuu noin 7 m päässä lämpötilamittauksesta, millä välillä suopaöljy ehtii jäähtyä eristämättömässä putkessa. Kaikki mäntyöljykeittämöllä olevat putket tulisi eristää lämpöhäviöiden pienentämiseksi.

Myös suorahöyrykuumentimien vaikutusta palstoitusprosessiin täytyisi tutkia. Suorahöyrykuumentimen kautta suopaöljyyn päätyvä vesi saattaa heikentää mäntyöljyn erottumista. Tällöin suorahöyrykuumentimet tulisi korvata toisenlaisilla lämmönvaihtimilla.

11 LÄHDELUETTELO

- Ahlgren, S. (1998). Eräiden lisäaineiden vaikutus mäntyöljyn erottumiseen. Teknillinen Korkeakoulu, kemian tekniikan osasto, Espoo, Diplomityö, 97(+62)s.
- Bills, A.M. (1975). Acidification of Tall Oil Soap. Westvaco Corporation, New York. Pat. US 3901869. Hak 11.1.1974. Julk. 26.8.1975.
- Drew, J. (1963). Observations from experimental data in acidulation of tall oil. *Tappi* 46(1963):2, s.128A-129A.
- Drew, J ja Propst, M. (1981). Tall Oil. Pulp Chemical Association, New York, 1981, 199s.
- Feigus, E.I, Uzlov, G.A ja Bochkarev, Y.G. (1976). Refining sulphate soap [Venäjäksi]. *Gidroliz. Lesokhim. Prom.* (1976):6, s.25-26.
- Fengel, D ja Wegener, G. (1983). Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. de Gruyter, New York, 1983. 613s.
- Foran, C.D. (1995). Tall Oil Soap Recovery, teoksessa: 1995 Kraft Recovery Short Course, 9-12 tammikuuta 1995, Orlando, Florida, USA., TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. 29s.
- Geankoplis, C.J. (2003). Transport Processes and Separation Process Principles, fourth edition, Prentice Hall Professional Technical Reference, Upper Saddle River, New Jersey, USA. 2003. 1026s.
- Gupta, J. (1983). Increasing crude tall oil yield. *Tappi*, Vol.66, No.10, s. 41-43.
- Hassi, H. (1985). Chemical Characterization of Lignosulphonates. North Carolina State University, Department of Wood and Paper Science, 1985. 133s.
- Hughes, M.A. (1990). Coagulation and Flocculation, Part 1, teoksessa: Svarovsky, L. Solid-Liquid Separation, 3.painos, Butterworths, London, 1990. s.74-97.

Koljonen, J ja Kivilinna, V-A. (1995). Two-stage tall oil acidulation with carbon dioxide. Paperi ja Puu 77(1995):8, s.465-466.

Komshilov, N.F, Letonmyaki, M.N ja Shorop, Z.I. (1959). Means and methods to reduce the consumption of sulfuric acid in the manufacture of tall oil soap [Venäjäksi]. Izv. Karelsk. Kolsk. Fil. Akad. Nauk SSSR (1959):1, s.151-155.

Lappalainen, E. (2003). Mäntyöljy. Sellutehtaan rinnakkaistuote – mäntyöljy, sen valmistus ja jalostus, AEL/METSKO, Imatra, Imatran valtionhotelli., 26–27.11.2003. Seminaariesitelmä.

Lindeberg, H. ja Peltari, M. (1982). Effects of soap washing and additives on the acidulation process. Second Canadian Soap/Tall Oil Recovery Workshop, Thunder Bay Ontario 31.3-2.4.1982, s. 100-113.

Lindgren, B.O. (1952). The Sulphonatable Groups of Lignin. Svensk Papperstidning 55, 1952. s.78-89.

Lugvishchich, T.P, Netak, O.P, Krasilnikova, N.A, Predko, L.N, Safronova, L.A ja Temnikova, T.A. (1984). Yield of Tall Oil from Sulphate Soap [venäjäksi]. Bumazh. Prom. (1984):6, s.12-13.

McCabe, W.L, Smith, J.C ja Harriot, P. (1993). Mechanical Separations, teoksessa: Unit Operations of Chemical Engineering, 5.painos, McGraw-Hill, Inc, USA, 1993. s.994-1077.

Mulin, A.N, Okladnikova, T.G ja Ovchinnikova, T.M. (1990). Tall-Oil Lignin – Source of Additional Tall Oil [Venäjäksi]. Bumazh. Prom. (1990):9, s.8.

Osborne, D.G. (1990). Gravity Thickening, teoksessa: Svarovsky, L. Solid-Liquid Separation, 3.painos, Butterworths, London, 1990. s.132-201.

Parviainen, K. (2003). Suovan talteenotto sellutehtaassa. Sellutehtaan rinnakkaistuote – mäntyöljy, sen valmistus ja jalostus, AEL/METSKO, Imatra, Imatran valtionhotelli., 26–27.11.2003. Seminaariesitelmä.

Parviainen, K. (2004). Soap Recovery and Tall Oil Plant. Teknillinen korkeakoulu, Espoo. Kurssi: Puu-23.125 Sellunvalmistuksen kemikaalikierto- ja energiaprosessit. Syksy 2004. Opetusmoniste. 36s.

Priday, G., Silverblatt, C.E, Slottee J.S, Smith, J.C ja Todd, D.B. (1997). Gravity sedimentation operations. Teoksessa: Perry, R.H Green, D.W ja Maloney, J.O. Perry's chemical engineers' handbook -7th ed. McGraw-Hill Co. (1997). s. 18:60-18:73.

Polezhaeva, N.S ja Komshilov, N.F. (1978). Purification of crude sulphate soap. Bumazh. Prom. (1978):2, s.19–20.

Räsänen, U. (1979). A continuous crude soap washing process for the improvement of tall oil yield and quality. Pap. Puu (1979):4a, s.267-272.

Räsänen, U. (2003). Suovan laatu ja suovan käsittely ennen palstoitusta. Sellutehtaan rinnakkaistuote – mäntyöljy, sen valmistus ja jalostus, AEL/METSKO, Imatra, Imatran valtionhotelli., 26–27.11.2003. Seminaariesitelmä.

Räsänen, U ja Vainiomäki, T. (2005). Improving Tall Oil Recovery. Know-how wire, Jaakko Pöyry Magazine, June 2005. s.24-26.

Sarasto, S. (2000). Method for Preparing Tall Oil. Oy Polargas Ab, Oulu. Pat. WO9929813. Hak. 10.12.1998. Julk. 17.6.1999.

SCAN-T11:72. (1972). Mäntyöljyn happoluku. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, Helsinki, standardi, 2s.

Selyanina, S.B ja Shvaryev, P.O. (1996). Effect of lignin on the production and consumer properties of tall oil products [Venäjäksi]. Lesn. Zh. (1996):1-2, s.162-165.

Selyanina, S.B, Bogolitsyn, K.G ja Yanlyaeva, N.Z. (2000). Lignin role in the stability of lignin stage formed at sulphate soap decomposition [Venäjäksi]. Lesn. Zh. (2004):3, s.123-129.

Sjöström, E. (1978). Puukemia, teoreettiset perusteet ja sovellukset. Otakustantamo 406, Espoo, 1978. 241s.

Suominen, S. (1982). Na-sulfiittijäteliemen fraktiointi ionieksluusiokromotografisesti lignosulfonaattien eristämiseksi. Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostustekniikan osasto, puunjalostuksen kemian laboratorio, Espoo, 1982. 72s.

Uloth, V.C, Ouchi, M.D, Wearing, J.T ja Wong, A. (1994). The Effects of Soap Acidulation Conditions on Tall Oil Production, teoksessa: 1994 Pulping Conference, 6-11 marraskuuta 1994, San Diego, CA, USA., TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. s.317-319.

Uloth, V.C, Ouchi, M.D ja Wong, A. (1984). Crude spent sulphite liquor as soap acidulation additives to improve efficiency of tall oil production. Pulp Pap. Can. 85(1984):5, s.69-71.

Uloth, V.C, Wong, A ja Ouchi, M.D. (1989). The Effect of Soap Black Liquor Content on Crude Tall Oil Production, teoksessa: 1989 Pulping Conference, Book 2, 22-25 lokakuuta 1989, Seattle, USA., TAPPI Press, Atlanta, GA, USA. s.443-448.

Varila, E ja Rouvinen, T. (1995) Treatment of Tall Oil Soap. Oy Metsäbotnia Ab, Kemi & Oy Polargas Ab, Oulu. Pat. WO9523837. Hak. 28.2.1995. Julk. 8.9.1995.

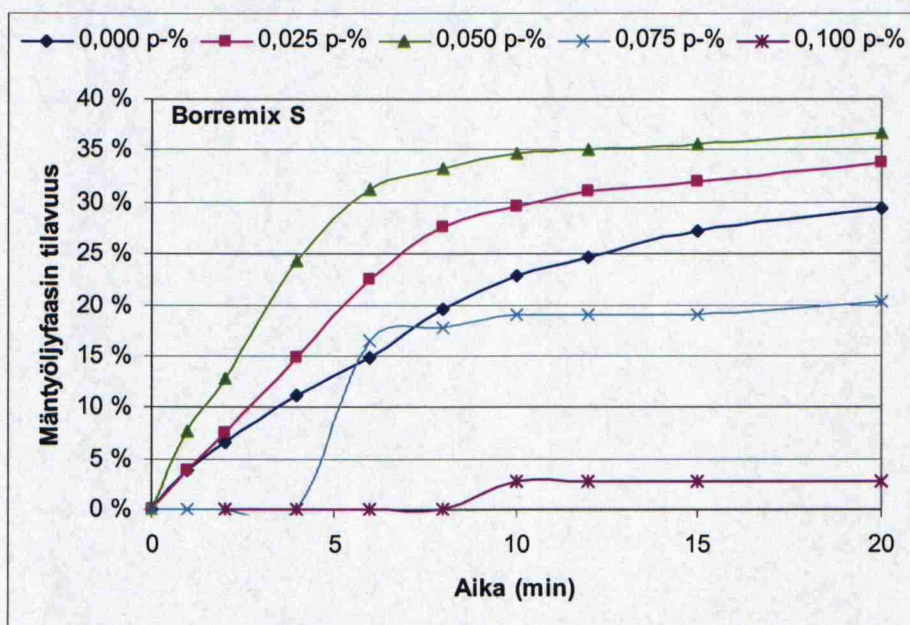
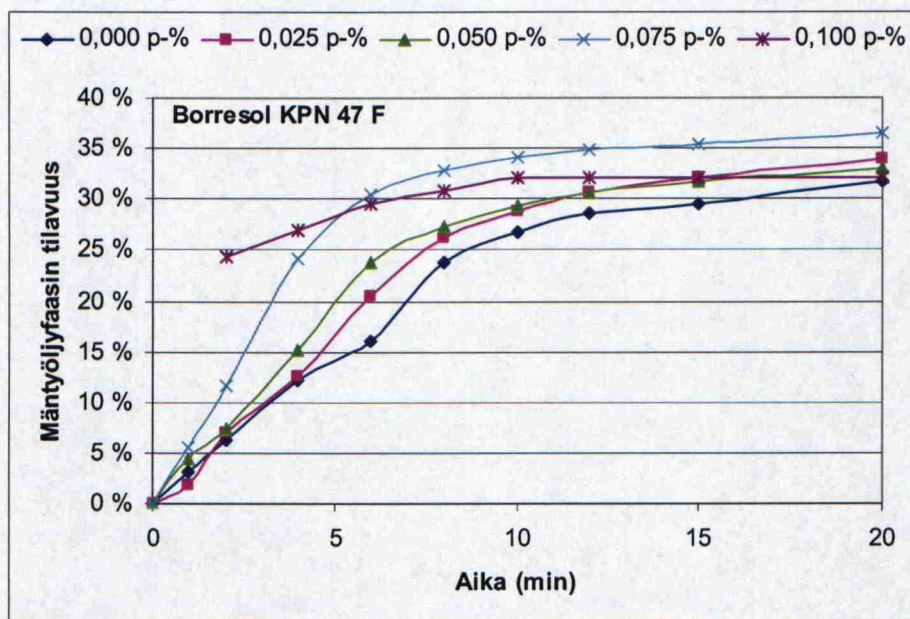
Vuorikari, O. (1992). The occurrence of foreign cations in black liquor, soap and tall oil acidulation systems. Naval Stores Rev. 102(1992):4, s.4-10.

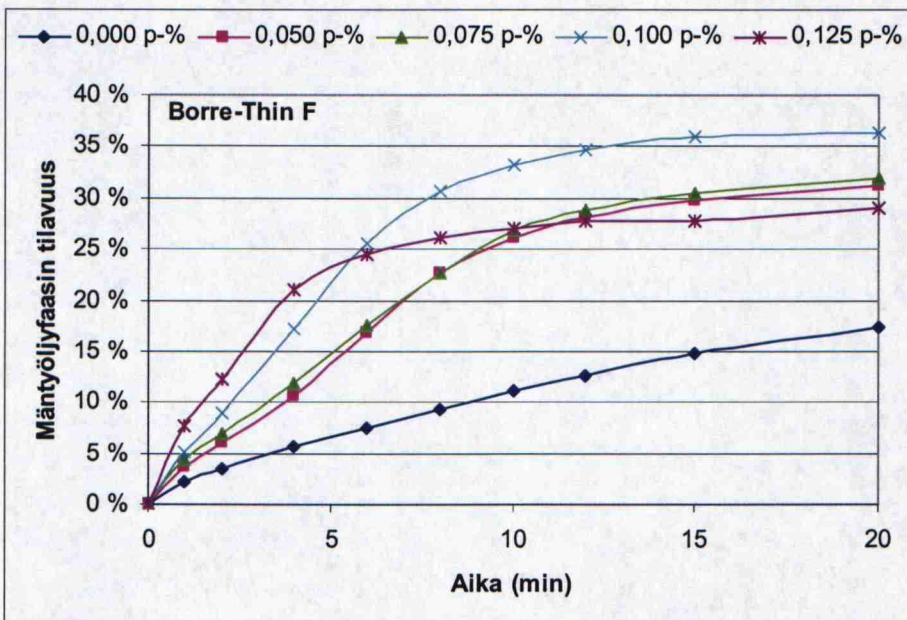
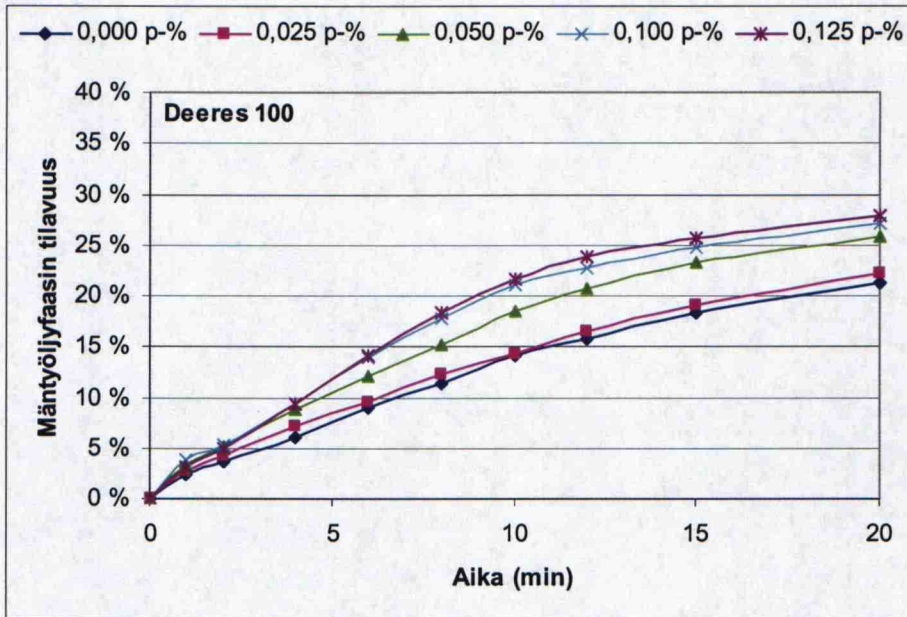
Vuorinen, T. (2005). Chemistry of pulping and bleaching. Teknillinen korkeakoulu, Espoo. Kurssi: Puu-19.150 Chemistry of pulping and bleaching. Kevät 2005. Opetusmoniste. Edita Prima Oy, Espoo. 106s.

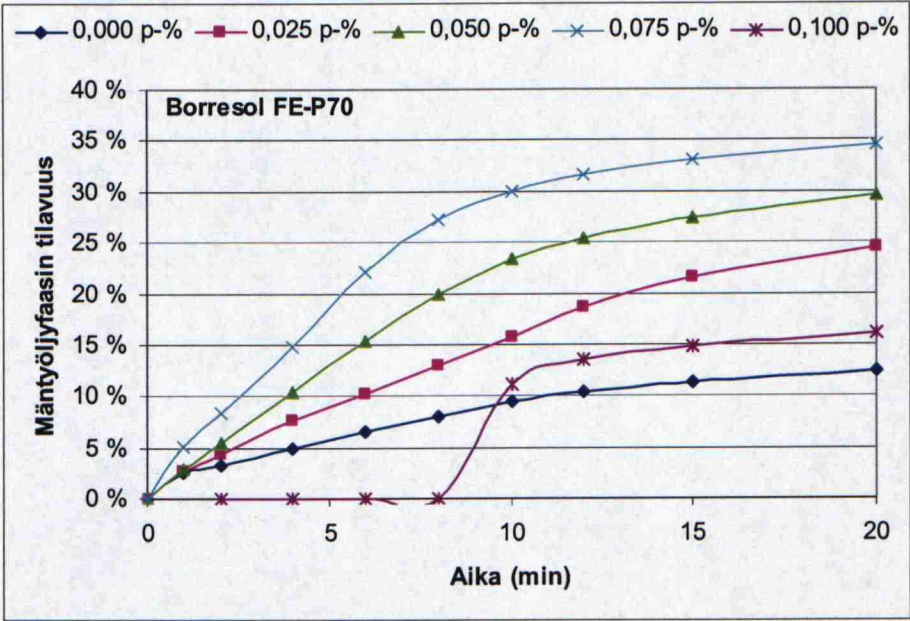
Wong, A., Uloth, V.C., Ouchi, M.D. (1981). A new method for improving the production of tall oil. Pulp Pap. Can. 82 No 8, s. 69-71.

Wong, A. (2000). Management of Sulphur Balance and Tall Oil Production in Unbleached Kraft Pulp Mills. Forest Chemical Review, July-August 2000. s.9-11.

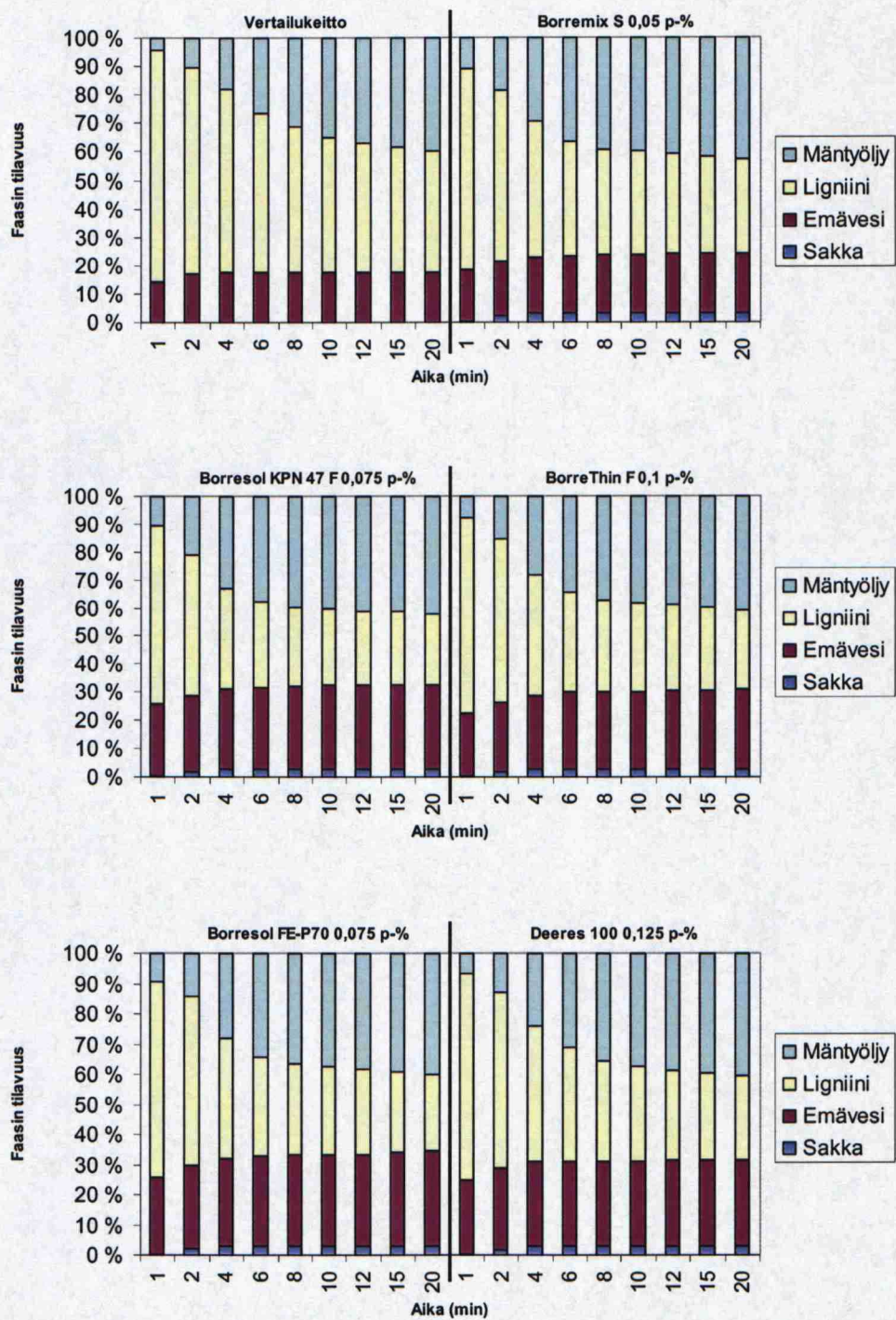
2003/30/EY. Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi 8.5.2003 liikenteen biopolttoaineiden ja muiden uusiutuvien polttoaineiden käytön edistämisestä. Euroopan unionin virallinen lehti nro L 123, 17.5.2003. s.42-46.







LIITE 2



TOK Kem. Kirjasto
Kemistintie 1, 02150 ESPOO
p. 434 2515